SYNTHESE FUNKTIONALISIERTER PFROPFCOPOLYMERE UND IHRE VERWENDUNG ZUR IMMOBILISIERUNG VON HYDRIERKATALYSATOREN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Götz Burgfels
aus Reutlingen

1985

UNIV.
LIBRARY
DEL.

SYNTHESE FUNKTIONALISIERTER PFROPFCOPOLYMERE UND IHRE VERWENDUNG ZUR IMMOBILISIERUNG VON HYDRIERKATALYSATOREN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Götz Burgfels
aus Reutlingen

1985

Tag der mündlichen Prüfung:	26. Juli 1985
Dekan:	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Bayer
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. W. Voelter

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Ernst Bayer in der Zeit von Januar 1982 bis April 1985 am Institut für Organische Chemie I der Universität Tübingen durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ernst Bayer, danke ich für die Stellung des Themas, seine großzügige Unterstützung und das rege Interesse an dieser Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
A	EINLEITUNG	1
B	ALLGEMEINER TEIL	6
1.	Polymere Trägermaterialien	6
1.1.	Überblick und Bedeutung	6
1.1.1.	Eigenschaften	8
1.1.2.	Funktionalisierung	10
1.2.	Vernetztes Polystyrol als Trägermatrix	12
1.2.1.	Eigenschaften	13
1.2.2.	Funktionalisierung	16
1.2.3.	Analytik	20
1.2.4.	Reaktivität	22
2.	Polymere Reagentien und Substrate	25
3.	Polymere Katalysatoren	28
3.1.	Katalyse mit Ionenaustauscherharzen	29
3.2.	Polymere Phasen-Transfer-Katalysatoren	29
3.3.	Immobilisierte Biokatalysatoren	30
3.4.	Polymere Metallkomplex-Katalysatoren	31
3.4.1.	Die Polystyrol-Matrix als Katalysator-Träger	33
3.4.2.	Lösliche Polymere als Katalysator-Träger	34
3.5.	Problemstellung	36
4.	Synthese von Pfropfcopolymeren	38
4.1.	Vorbemerkungen	38
4.2.	Wege zur Synthese von Pfropfcopolymeren	39
4.3.	Polyoxyethylen als Polymerseitenkette	40
4.4.	Darstellung der PS-g-POE-Pfropfcopolymere	43
4.4.1.	Darstellung durch Ethersynthese	43
4.4.2.	Darstellung durch anionische Pfropfcopolymerisation	47
4.4.3.	Diskussion	48

		Seite
4.5.	Kationische Pfropfung	51
4.5.1.	Problematik der carbokationischen Polymerisation	51
4.5.2.	Carbokationische Pfropfcopolymerisation	56
4.6.	Darstellung der PS-g-PIB-Pfropfcopolymere	59
4.6.1.	Aluminiumalkyle als Coinitiatoren	61
4.6.1.1.	Diskussion	65
4.6.2.	Bortrichlorid als Coinitiator	69
4.6.3.	Zinntetrachlorid als Coinitiator	70
4.7.	Analytik des Pfropfcopolymers PS-g-PIB_{5000}	76
4.8.	Ringöffnende kationische Pfropfcopolymerisation	91
4.8.1.	Darstellung der PS-g-PLA-Pfropfcopolymere	96
4.8.2.	Darstellung der PS-g-PEI-Pfropfcopolymere	101
4.8.3.	Synthese chiraler Oxazolin-Monomere	105
4.9.	Radikalische Pfropfung	108
4.9.1.	Radikalische Pfropfcopolymerisation	108
4.10.	Darstellung der PS-g-PVP-Pfropfcopolymere	112
4.10.1.	PS/DVB-CH_2Cl als Initiator	113
4.10.2.	PS/DVB-$CH{=}CH_2$ als Initiator	121
5.	Pfropfcopolymere als Katalysator-Träger	124
5.1.	PS-g-POE-Pfropfcopolymere als Katalysator-Träger	126
5.2.	Darstellung der PS-g-POE-Metallkomplexe	127
6.	Stickstoff-Fixierung	130
6.1.	Stickstoff-Fixierung mit Titanocendichlorid	132
6.2.	Stickstoff-Fixierung mit polymeren Titankomplexen	133
6.2.1.	Stickstoff-Fixierung mit PS-g-POE-Titankomplexen	135
7.	Katalytische Hydrierung	139
7.1.	Polymergebundene Hydrierkatalysatoren	141
7.2.	Pfropfcopolymere als Träger für Hydrierkatalysatoren	143
7.2.1.	Durchführung der Hydrierungen	143
7.3.	Partielle Hydrierung von Alkinen	145

		Seite
7.3.1.	Hydrierung mit PS-g-POE-Metallkatalysatoren	146
7.3.2.	Hydrierung mit PS/DVB-CH_2CN-Palladium	150
7.3.3.	Hydrierung mit PS-g-PIB_{5000}-Palladium	155
7.3.4.	Hydrierung mit vernetztem Pd-Benzonitril-PVP	157
7.3.5.	Hydrierung mit PS-g-PEI-Palladium	158
7.3.6.	Diskussion	161
7.4.	Fetthydrierung	165
7.4.1.	Hydrierung mit PS-g-POE-Metallkatalysatoren	169
7.5.	Hydrogenolyse	177
7.5.1.	Hydrogenolyse von Benzylestern	178
7.5.2.	Hydrogenolyse der Schwefel-Schwefel-Bindung	179
7.6.	Hydrierung beim Anthrachinon-Verfahren	181
7.7.	Hydrierung von Phenolen	186
7.7.1.	Hydrierung von 4-tert.-Butylphenol	189
7.7.2.	Hydrierung von p-Nitrophenol	192
7.7.3.	Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanon	193
7.7.4.	Synthese und Analytik der Menthole	197
7.7.4.1.	Trennung der acht stereoisomeren Menthole	199
7.7.4.2.	Hydrierung von Thymol zu Menthol	210
7.8.	Asymmetrische Hydrierung	213
C	EXPERIMENTELLER TEIL	220
1.	Allgemeines	220
1.1.	Geräte und Instrumente	220
1.2.	Lösungsmittel	221
1.3.	Gase	222
1.4.	Chemikalien und Reagentien Herstellung der Ausgangsverbindungen	222
1.4.1.	Funktionalisierte Styrol/Divinylbenzol-Copolymere	223
1.4.2.	Monomere	225
1.4.3.	Lewis-Säuren	225
1.4.4.	Radikalbildner	226
1.4.5.	Halogenoübergangsmetallkomplexe	226
1.4.6.	Substrate für die katalytische Hydrierung und Hydrogenolyse	227

Seite

1.4.7.	Reagentien und Referenzsubstanzen für die Analytik	227
2.	Analytik	229
2.1.	Bestimmung der Metallgehalte durch AAS	229
2.2.	Ammoniak-Bestimmung	229
2.3.	Bestimmung des Gehalts der EtMgBr-Lösung	229
2.4.	Bestimmung der OHZ der PS-g-POE-Pfropfcopolymere	229
2.5.	Derivatisierung von Fettsäuren	230
2.6.	Derivatisierung von Aminosäuren	231
2.7.	Derivatisierung der Menthole	231
2.8.	Gaschromatographische Analyse	232
2.8.1.	Alkine, Alkene, Alkane	232
2.8.2.	Fettsäurezusammensetzung	232
2.8.3.	Enantiomerentrennung von Aminosäuren	233
2.8.4.	Produkte bei der Hydrierung von 4-tert.-Butylphenol	233
2.8.5.	Isomere Aminocyclohexanole	233
2.8.6.	Cyclohexan, Cyclohexanon, Cyclohexanol, Phenol	234
2.8.7.	Stereoisomere Menthole	234
2.8.8.	Enantiomerentrennung von N-Acetyl-phenylalaninmethylester	234
3.	Synthesen	235
3.1.	Darstellung der PS-g-PIB-Pfropf-copolymere	235
3.1.1.	Allgemeine Vorschrift	235
3.1.2.	Darstellung von PS-g-PIB_{5000}	237
3.2.	Darstellung der PS-g-PLA-Pfropfcopolymere	239
3.2.1.	Allgemeine Vorschrift	240
3.2.2.	Darstellung von PS-g-PLA_{2600}	241

Seite

3.3.	Darstellung der PS-g-PEI-Pfropfcopolymere	242
3.3.1.	Darstellung von PS-g-PEI_{600}	242
3.4.	Synthese chiraler Oxazolin-Monomere	245
3.4.1.	Darstellung von N-(2-chlorethylcarbamoyl)-Valin	246
3.4.2.	Darstellung von 3-(2-Chlorethyl)-5-isopropylhydantoin	247
3.4.3.	Darstellung von Oxazolinylvalin	248
3.4.4.	Darstellung von N-(2-chlorethylcarbamoyl)-Valinethylester	250
3.4.5.	Darstellung von Oxazolinylvalinethylester	251
3.4.6.	Darstellung von N-(2-chlorethylcarbamoyl)-Valin-tert.-butylester	253
3.4.7.	Darstellung von Oxazolinylvalin-tert.-butylester	254
3.5.	Darstellung der PS-g-PVP-Pfropfcopolymere	256
3.5.1.	Allgemeine Vorschrift	256
3.5.2.	Darstellung von PS-g-PVP_{900}	257
3.6.	Darstellung des vernetzten PVP-Gels	259
3.7.	Darstellung der PS-g-POE-Metallkatalysatoren	261
3.7.1.	Darstellung nach der Butylat-Methode	261
3.8.	Darstellung der PS/DVB-CH_2CN-Pd-Katalysatoren	262
3.9.	Darstellung des PS-g-PIB_{5000}-Pd-Katalysators	263
3.10.	Darstellung des unlöslichen PVP-Pd-Katalysators	263
4.	Stickstoff-Fixierung mit PS-g-POE-Titankomplexen	264
4.1.	Katalysator mit hoher Titanbeladung	264
4.2.	Katalysator mit geringer Titanbeladung	264

		Seite
5.	Katalytische Hydrierung	266
5.1.	Allgemeine Vorschrift	266
5.2.	Partielle Hydrierung von Pentin-2	267
5.2.1.	Hydrierung mit PS-g-POE-Metallkatalysatoren	267
5.2.2.	Hydrierung mit PS/DVB-CH_2CN-Palladium	268
5.2.3.	Hydrierung mit PS-g-PIB_{5000}-Palladium	268
5.2.4.	Hydrierung mit unlöslichem Pd-Benzonitril-PVP	268
5.2.5.	Hydrierung mit PS-g-PEI-Palladium	268
5.3.	Partielle Hydrierung von Fettsäuren	269
5.3.1.	Hydrierung von Methyllinolenat	269
5.3.2.	Hydrierung von Sojaöl und Rapsöl	269
5.4.	Hydrogenolyse von L-Cystin zu L-Cystein	270
5.5.	Hydrierung von Alkylanthrachinon	271
5.6.	Hydrierung von Phenolen	271
5.6.1.	Hydrierung von 4-tert.-Butylphenol	271
5.6.2.	Hydrierung von p-Nitrophenol	272
5.6.3.	Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanon	273
5.6.4.	Hydrierung von Thymol	274
5.7.	Hydrierung von (Z)-(Acetylamino)zimtsäuremethylester	274
D	ZUSAMMENFASSUNG	276
E	LITERATURVERZEICHNIS	281

Abkürzungen

Ⓟ	Vernetztes Polystyrol/Divinylbenzol-Harz
	Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol
AA	Acrylamid, Acrylsäureamid
AAS	Atomabsorptions-Spektrometrie
AIBN	Azoisobutyronitril
AS	Aminosäure
ASA	Aminosäureanalyse
bipy	Bipyridyl
Boc	tert.-Butyloxycarbonyl
BPO	Benzoylperoxid, Dibenzoylperoxid
BSH	Tributylzinnhydrid, Tributylstannan
n-BuLi	Butyllithium
Cl_s	Chlorsubstitution
CMC	Carboxymethylcellulose
CoI	Coinitiator
Cp	Cyclopentadienyl
CPG	Controlled-Pore Glass
CP-MAS	Cross Polarisation - Magic Angle Spinning
DABCO	1,4-Diazabicyclo(2,2,2)octan
DBA	Dibutylamin
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
DF	Funktionalisierungsgrad
DMAP	Dimethylaminopyridin
DOPA	3,4-Dihydroxyphenylalanin
DVB	Divinylbenzol
EDX	X-ray Energy Dispersive Analysis
e.e.	Enantiomeric Excess, Enantiomerenreinheit
EO	Ethylenoxid, Oxiran
EPR	Elektronenspinresonanz
FAC	Fatty Acid Composition
GE	Pfropfausbeute, Grafting Efficiency
GLC	Gas-Liquid Chromatography
GPC	Gelpermeationschromatographie
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
HR	Hydrierrate
ip	in plane

IW	Gewichtszunahme, Increase in Weight
JZ	Jodzahl
LPM	Liquid-Phase Methode
2- MeOZO	2-Methyl-2-oxazolin
MMA	Methylmethacrylat, Methacrylsäuremethylester
MS	Massenspektrometrie
MU	Monomerumsatz
n, n_{av}	mittlerer Polymerisationsgrad
NVP	N-Vinylpyrrolidon-2
OHZ	Hydroxylzahl
oop	out of plane
PEI	Polyethylenimin
PFP	Pentafluorpropionsäure
PhNCO	Phenylisocyanat
PIB	Polyisobutylen
PLA	Poly-(S)-Lactic Acid
POE	Polyoxyethylen
PPS	Polypropylensulfid
i-PrOH	Isopropanol
PS/DVB	Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol
PS/DVB-CH_2CN	Funktionalisiertes PS/DVB-Copolymer CH_2CN-Funktion am Benzolkern
PS-g-POE	Polystyrol/DVB-Polyoxyethylen-Pfropfcopolymer
PTC	Phasen-Transfer-Katalyse
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVP	Polyvinylpyrrolidon
RS	Ringsubstitution
RT	Raumtemperatur
SPPS	Solid-Phase-Peptidsynthese
TBP	Di-tert.-butylperoxid
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TN	Turnover Number
TosCl	p-Toluolsulfochlorid
Z	Benzyloxycarbonyl

A. EINLEITUNG

Im Jahre 1836 prägte der schwedische Chemiker Jöns Jakob Berzelius den Begriff der Katalyse. Ein Katalysator war demnach ein als 'Kontaktsubstanz' bezeichneter Stoff, von dessen Anwesenheit eine bestimmte chemische Reaktion abzuhängen schien.

Doch erst die fundamentale Erkenntnis von Wilhelm Ostwald im Jahre 1901, daß ein Katalysator nur die Geschwindigkeit einer vorgegebenen Reaktion beeinflußt, wurde zur Grundlage weitreichender wissenschaftlicher Untersuchungen über katalytische Prozesse.

1909 erhielt Ostwald für seine Arbeiten über Katalyse, chemische Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten den Nobelpreis. Heute versteht man unter Katalysatoren Stoffe, die eine chemische Reaktion beschleunigen, ohne daß sie im Endprodukt der Reaktion erscheinen. Katalysatoren können niemals ein Gleichgewicht verschieben, sie bewirken nur eine raschere Einstellung des Gleichgewichtszustandes und damit ein Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit.

Katalysatoren sind in der heutigen Zeit nicht nur wichtig für großindustrielle Produktionsverfahren der chemischen Industrie. Sogenannte Biokatalysatoren, wie etwa die Enzyme, steuern seit jeher lebenswichtige chemische Prozesse der belebten Natur [1]. Die Entwicklung geeigneter Katalysatoren bietet die Grundlage für eine Verbesserung industrieller Produktionsverfahren, sowohl in ökonomischer als auch in ökologischer Hinsicht. Ein effektiver Katalysator hilft nicht nur Energieverbräuche zu minimieren und Ausbeuten zu optimieren, sondern er kann auch die Bildung von Neben- und Abfallprodukten vermindern [2].

Umwelteinflüsse werden so zurückgedrängt und die Wirtschaftlichkeit verbessert. In diesem Zusammenhang ist die katalytische Abgasreinigung von Industrieanlagen von Bedeutung.

Ionenaustauscher, die als saure Katalysatoren den Einsatz von Mineralsäuren zurückdrängen, sind regenerierbar und bringen den Vorteil einer Verminderung der anfallenden Salzlast.

Die katalytische Oxidation von Ammoniak zu Salpetersäure an Platinnetzen wird bereits seit 1908 technisch betrieben. Wissenschaftlicher Fortschritt und technische Weiterentwicklung werden durch Beispiele wie den Haber-Bosch-Prozeß oder das Ziegler-Natta-Verfahren dokumentiert. Nach einer anhaltenden stürmischen Entwicklung auf dem Gebiet der Katalysatorforschung wird für 1982 der Produktionswert der weltweit hergestellten Katalysatoren für alle Einsatzzwecke auf 10 Mrd. DM geschätzt.

Die Bedeutung der Katalysatoren für die chemische Industrie wird deutlich, wenn man sich vor Augen hält, daß 75 % aller Chemikalien katalytisch hergestellt werden und 90 % aller neu in Betrieb genommenen technischen Großanlagen nach katalytischen Verfahren arbeiten[3)].

Grob unterscheidet man Heterogen- und Homogenkatalysatoren. Heterogenkatalysatoren haben Vorteile in der leichten Abtrennbarkeit vom Substrat und in der Wiederverwendbarkeit. Homogenkatalysatoren zeichnen sich durch eine höhere Aktivität und Substratspezifität aus.

Zu den heterogenen Katalysatoren gehören die Hydrierkatalysatoren nach Raney. Sie wurden 1925 von dem Amerikaner Murray Raney erstmals hergestellt und haben noch heute ein weites Einsatzgebiet im 'Batch'-Verfahren für relativ kleine Produktionsvolumina bei der Herstellung von Feinchemikalien.

Fixiert man die katalytisch wirksamen Metallteilchen auf einem Träger mit großer Oberfläche wie zum Beispiel Aluminiumoxid, Kieselsäure oder Aktivkohle, so weisen diese

Trägerkatalysatoren gegenüber feinverteiltem Metall eine Reihe von Vorteilen auf. Da die aktiven Metalle in besser definierter Verteilung auf dem Träger aufgebracht werden können, läßt sich die Aktivität leichter standardisieren als bei Katalysatoren ohne Träger. Die Belegung der Oberfläche bringt insbesondere bei relativ teuren Edelmetallen eine deutliche Verminderung der Katalysatorkosten pro Gewichtseinheit hydrierter Substanz mit sich. Außerdem kann die katalytische Reaktion durch den chemischen Aufbau des Trägers beeinflußt werden.

Die geometrische Form von Trägerkatalysatoren begünstigt die kontinuierliche Reaktionsführung in Festbettreaktoren[3].

Durch die Kombination von Träger und Metall ergibt sich eine wesentlich größere Variationsbreite bei der Katalysatorherstellung. Für Hydrierungen im industriellen Maßstab sind insbesondere Nickel-Trägerkatalysatoren geeignet. Bei den Nickelkatalysatoren auf Trägermaterialien wie Aluminiumoxid oder Kieselsäure ist das Haupteinsatzgebiet die Hydrierung von Kohlenstoffdoppelbindungen einschließlich Aromaten.

Es folgen im Marktvolumen die Hydrierung von Carbonylverbindungen zu Alkoholen, wie zum Beispiel die Hydrierung des beim Cumolverfahren anfallenden Acetons zu Isopropanol, sowie die Hydrierung stickstoffhaltiger Verbindungen zur Gewinnung von Aminen.

Verbrauchsschwerpunkt bei der Hydrierung von C=C-Doppelbindungen ist die Hydrierung von Speiseölen, technischen Ölen und Fettsäuren.

Neben den Katalysatoren auf der Basis von Nickel, Kobalt oder Kupfer werden für Hydrierungen auch Edelmetalle der Platingruppe - Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium - eingesetzt. Am häufigsten wird das

Palladium verwendet. Diese Edelmetall-Katalysatoren zeichnen sich durch höhere spezifische Aktivität und Selektivität aus. Im allgemeinen werden Trägerkatalysatoren verwendet, am meisten Palladium auf Kohle.

Neben den Fortschritten auf dem Gebiet der Heterogenkatalyse hat in den letzten 25 Jahren die Homogenkatalyse durch die Fortschritte in der metallorganischen Chemie an Bedeutung immer mehr zugenommen. Es gibt Schätzungen, die von einem Anteil der homogenen Katalyse von 10-15 % an allen katalytischen Prozessen sprechen[4]. Hier wären die Hydroformylierung, das Wacker-Hoechst-Verfahren und die Polymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysatoren zu nennen. Ein spektakuläres Ergebnis war die asymmetrische Monsanto-Synthese von L-DOPA, das zur Behandlung der Parkinsonschen Krankheit, der Schüttellähmung, eingesetzt und in Mengen von etwa 200 t pro Jahr benötigt wird. Im Reaktionsmedium lösliche, katalytisch wirksame Metallkomplexe können gezielt hergestellt werden, so daß sich prinzipiell die große Chance bietet, multifunktionelle Katalysatoren maßzuschneidern[5]. Man ist jedoch heute noch weit davon entfernt, Katalysatoren für bestimmte Zwecke gezielt herstellen zu können. Der beste Katalysator für eine bestimmte Reaktion muß stets in zahlreichen Versuchen ermittelt werden.

Aus der hohen Substrat- und Produktselektivität homogener Katalysatoren folgt eine bessere Nutzung der Rohstoffe und eine höhere Reinheit der Produkte.

Probleme bringen Homogenkatalysatoren in Bezug auf ihre Abtrennbarkeit vom Substrat. Sie sind oft nicht leicht handzuhaben und sind relativ teuer. Die Katalysatorrückführung ist oft sehr aufwendig und die technische Realisierung der homogenkatalysierten Reaktion scheitert nicht selten an diesem Problem.

Es sollte prinzipiell möglich sein, durch Heterogenisierung metallorganischer Komplexkatalysatoren auf geeigneten Trägermaterialien, die Katalysatorrückführung zu erleichtern und so die Vorzüge hochaktiver Homogenkatalysatoren mit den Vorteilen einer heterogenen Arbeitsweise zu verbinden. Trotz intensiver Forschungsbemühungen in der Industrie und an der Hochschule, steht eine industrielle Anwendung heterogenisierter Metallkomplexkatalysatoren bis heute immer noch aus. Hierin liegt eine große Herausforderung an Wissenschaft und Technik für die nächste Zukunft.

B. ALLGEMEINER TEIL

1. Polymere Trägermaterialien

1.1. Überblick und Bedeutung

In den letzten zehn bis fünfzehn Jahren hat die einfache wie weitreichende Idee, chemisch reaktive Spezies an anorganische Träger oder an lösliche und unlösliche Polymere zu binden, einen ungeahnten Aufschwung genommen. Die Anwendungen in der organischen Synthesechemie sind mannigfaltig und kaum mehr zu überschauen.

Organische Synthesen unter Beteiligung immobilisierter Reagentien, Katalysatoren oder Substrate werden immer bedeutungsvoller.

Eine Fülle verschiedenartigster Trägermaterialien steht zu diesem Zweck zur Verfügung. Je nach Aufgabenstellung werden die speziellen Vor- und Nachteile bestimmter Trägermaterialien gegeneinander abzuwägen sein.

Betrachtet man die bei den 'Polymer-supported Reactions' verwendeten Träger, so läßt sich eine interessante Parallele zu den in der Chromatographie üblichen Trennmaterialien aufzeigen.

Es ist somit eigentlich nicht verwunderlich, daß die am häufigsten benützten Trägermaterialien für Reagentien oder Katalysatoren als chromatographische Trennmedien bereits breite Anwendung gefunden hatten.

Polymere Naturstoffe wie Cellulose, Stärke oder Gelatine und anorganische Materialien wie Kieselgur, Kieselgel, Aluminiumoxid und Graphit werden als Träger eingesetzt und finden darüberhinaus zum Teil bei der Adsorptions- und Verteilungschromatographie Verwendung. Für biochemische Anwendungen

werden zumeist Naturpolymere wie Cellulose, Dextran oder Agarose eingesetzt. Vollsynthetische organische Polymere wie zum Beispiel Vinylpolymere, Polyoxyethylene, Polyethylenimine und Polyamide sind potentielle Trägermaterialien. Die gebräuchlichsten Vinylpolymere leiten sich von folgenden hydrophilen und hydrophoben Vinylmonomeren ab[6].

Tabelle 1: Wichtige Vinylmonomere für die Herstellung löslicher Polymere

Hydrophile Monomere	Hydrophobe Monomere
(Meth)acrylsäure	(Meth)acrylester
Methacrylamid	Styrol
N-Vinylpyrrolidon	Acrylnitril
N-Vinylimidazol	Olefine

Sowohl hydrophile als auch hydrophobe semirigide Gele und makroretikulare Harze werden für die Gel-, Ionenaustausch- und Affinitätschromatographie kommerziell angeboten.

Sie werden als unlösliche Matrices zur Immobilisierung aktiver Spezies eingesetzt [119) 120)].

Lösliche Polymere wie Polyoxyethylene (Carbowax) und Polysiloxane sind als stationäre Phasen in der Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC) bekannt und werden darüberhinaus als polymere Träger für Reagentien verwendet. Aus der hier nur angedeuteten Vielzahl von Trägermaterialien ergibt sich eine enorme Anwendungsbreite sowohl löslicher als auch unlöslicher Träger. Die Wahl eines entsprechenden linearen oder vernetzten Polymers wird dabei von Aufgabenstellung zu Aufgabenstellung verschieden sein.

Die speziellen Eigenschaften jedes Trägers bestimmen dessen Verwendung.

Betrachtet man ein Enzym, das an Zellwänden oder Membranen fixiert ist, als eine Art polymergebundener Katalysator, so wird die Ähnlichkeit zwischen polymerunterstützten Reaktionen und Enzymreaktionen deutlich. Träger und gebundene Spezies bilden eine Einheit und bewirken zusammen eine hohe Selektivität und Spezifität der chemischen Reaktion.

Die makromolekulare Natur synthetischer Polymere und natürlicher Enzyme hat in Form der biomimetischen Chemie dazu angeregt, die Natur in synthetischen Enzymmodellen in vitro nachzuahmen.

1.1.1. Eigenschaften

Um überhaupt Reaktionen an und mit Polymeren, auch in industriellem Maßstab, durchführen zu können, sind an die gewählten Träger bestimmte Forderungen bezüglich der Eigenschaften zu stellen, wie zum Beispiel der physikalischen und chemischen Stabilität. Die vernetzte polymere Matrix sollte in verschiedensten Lösungsmitteln über den gesamten pH-Bereich unlöslich sein. Der Träger sollte temperatur- und druckstabil bzw. mechanisch stabil sein. Chemische Agentien dürfen ihn nicht angreifen oder abbauen. Partikelgröße, Porenstruktur und Porenvolumen sollten möglichst einheitlich sein.

Das Trägermaterial sollte, möglichst kommerziell, zugänglich und in reproduzierbarer Qualität darzustellen sein.

An eine solche unlösliche Matrix gebundene Reagentien oder Substrate bieten vor allem Vorteile in der leichten Abtrennbarkeit aus dem Reaktionsmedium durch einfaches Abfiltrieren und der problemlosen Reinigung durch wiederholtes Auswaschen. Wirtschaftlich interessant ist dabei der Aspekt der leichten Wiedergewinnung und Wiederverwendung des Trägers und der Einsatz für den kontinuier-

lichen Betrieb, zum Beispiel in gepackten Säulen. Die Möglichkeit der Automatisierung von Syntheseschritten liegt auf der Hand.

Bei löslichen Polymeren ist, neben der reproduzierbaren Darstellbarkeit und der chemischen Stabilität, die Forderung nach einem möglichst breiten Löslichkeitsbereich zu erfüllen. Biopolymere oder polymere Naturstoffe lösen sich oft nicht oder nur in Wasser, was ihre Verwendbarkeit einschränkt.

Lösliche Polymere sollten in einem weiten Molekulargewichtsbereich zur Verfügung stehen und physiologisch unbedenklich sein.

Lineare lösliche Polymere gewinnen zunehmend zur Immobilisierung von Enzymen und Pharmaka[7)8)] an Bedeutung.

Die Abtrennung löslicher Polymere aus einem homogenen Reaktionsgemisch ist dabei etwas schwieriger als im Fall der festen Matrix, gelingt aber meist relativ leicht durch Ausfällen oder Membranfiltration[9)]. Wasserlösliche Polychelatogene wie Polyvinylalkohol oder Polyethylenimin werden von E. Bayer und Mitarbeitern zur Anreicherung und Abtrennung von Metallionen in homogener Phase mit Hilfe der Membranfiltration eingesetzt[125)].

Eine weitere wichtige Eigenschaft, die sowohl lösliche als auch unlösliche Träger besitzen müssen, ist die Funktionalisierbarkeit. Um Substrate, Reagentien oder Katalysatoren an eine polymere Matrix binden zu können, muß diese geeignete funktionelle Gruppen tragen, um eine chemische Verknüpfung zwischen Träger und zu bindendem Reagens zu ermöglichen.

Hierzu stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung.

1.1.2. Funktionalisierung

Die Eigenschaften und somit die Verwendungsmöglichkeiten linearer oder vernetzter Polymere und von anorganischen Oxiden sind durch den vorgegebenen chemischen Aufbau bestimmt.

Will man solche Materialien als Träger benutzen, ist es notwendig, geeignete funktionelle Gruppen einzuführen oder bereits vorgebildete funktionelle Gruppen zu verändern. Nur so ist es möglich, aktive Spezies an der Matrix chemisch zu fixieren.

Man hat die Möglichkeit, zum Beispiel über polymeranaloge Umsetzungen, Träger mit den gewünschten Eigenschaften herzustellen. Naturpolymere wie Polysaccharide werden an der Hydroxylgruppe derivatisiert. Die an sich wasserunlösliche Cellulose wird zum Beispiel durch Veretherung mit Chloressigsäure in die wasserlösliche Carboxymethylcellulose (CMC) überführt. Die Carboxylgruppe kann dann weiter derivatisiert werden. Neben der Veretherung spielt auch die Pfropfung mit Vinylmonomeren eine gewisse Rolle. Strukturelemente, die die Wasserlöslichkeit bedingen, findet man in Polyethern, bei Polyvinylpyrrolidon und Polyacrylamid. Die letztgenannten finden aufgrund ihrer guten Komplexierungseigenschaften, als lösliche polymere Träger Verwendung.

Löslichkeitseigenschaften lassen sich darüberhinaus verändern, indem man funktionelle Gruppen umwandelt. Hydrophobes Polyacrylnitril wird nach Verseifen der Nitrilgruppen zum Carboxylat hydrophile Eigenschaften zeigen.

Die wichtigste polymeranaloge Reaktion in der Technik zur Synthese eines wasserlöslichen Polymers ist die Verseifung von Polyvinylacetat zu Polyvinylalkohol[6]. Bevorzugtes Verfahren ist die Umesterung in Methanol. Vernetzte

Systeme, die aus wasserlöslichen Polymeren aufgebaut sind, sogenannte Hydrogele, zum Beispiel Polyvinylalkoholgele, werden zur Fixierung bioaktiver Stoffe wie der Enzyme und von Pharmaka verwendet[10].

Bei den anorganischen Oxidträgern sind besonders die preisgünstigen gekörnten Kieselgele und die reinen sphärischen Quarzgläser, 'Controlled-Pore Glass' (CPG), als Träger von Bedeutung. Sie können in Partikelgrößen von 1 mm bis hinunter zu 10 µm käuflich erworben werden. Die Modifizierung wird dadurch erreicht, daß man die Silanolgruppen der Oberfläche mit geeigneten funktionalisierten Silanen umsetzt. Die organischen Gruppen sind über stabile kovalente SiOSi-C-Bindungen an die Hydroxylgruppen geknüpft. Die Beladung an funktionellen Gruppen beträgt gewöhnlich 0,1 - 1 mm ol/g Träger. Nicht umgesetzte OH-Gruppen werden mit Hexamethyldisilazan silyliert ('endcapping'). Das von der FLUKA Feinchemikalien GmbH angebotene Aminopropyl-CPG läßt sich zum Beispiel über die Aminogruppe chemisch umsetzen.

Lösliche polymere siliciumorganische Verbindungen $-(SiRR'-O)_n-$ mit organischen Substituenten R und R' bezeichnet man als Polysiloxane[11].

Funktionelle Polysiloxane werden gezielt synthetisiert und als lösliche polymere Träger zum Beispiel mit optisch aktiven Reagentien umgesetzt. Als stationäre Phase für die Kapillar-Gaschromatographie sind chirale Polysiloxane zur Trennung optisch aktiver Substrate geeignet[12].

Lösliche endreaktive Polymere (Telechele) werden im Fall der Polyoxyethylene über die Hydroxyendgruppen weiter modifiziert. Abgesehen von der Möglichkeit zur Umsetzung der OH-Gruppen zur Synthese von Polyestern und Polyurethanen werden funktionelle POE-Derivate über polymeranaloge Reaktionen hergestellt.

Sie sind von verschiedenen Arbeitsgruppen beschrieben worden[13)-23)].

Die hier nur kurz vorgestellten funktionalisierten Trägermaterialien werden zum schrittweisen Aufbau von Peptiden, Oligosacchariden und Oligonucleotiden verwendet. Darüberhinaus werden Substrate, Reagentien und Katalysatoren an die funktionalisierte Matrix gebunden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die geeignete Funktionalisierung im wesentlichen zwei Vorteile bringt. Zum einen lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Trägers gezielt verändern und zum anderen lassen sich über die eingeführten funktionellen Gruppen die gewünschten aktiven Reagentien am Träger fixieren.

Der älteste und bis heute am vielseitigsten verwendete Träger, die vernetzte Polystyrol-Matrix, wurde bisher noch nicht betrachtet und soll im folgenden aufgrund ihrer überragenden Sonderstellung und ihrer einzigartigen Bedeutung näher diskutiert werden.

1.2. Vernetztes Polystyrol als Trägermatrix

Ionenaustauscherharze auf Polystyrolbasis sind seit 1944 bekannt und die Verwendung polymergebundener Enzyme reicht bis in das Jahr 1951 zurück[24)]. Bereits in den fünfziger Jahren wird über die Auftrennung racemischer Säuren wie zum Beispiel der Mandelsäure an Anionenaustauschern mit optisch aktiven basischen Zentren berichtet[25)].

R. B. Merrifield war es, der als erster die immensen Vorteile polymerunterstützter Synthesen in ihrer gesamten Tragweite erkannte. Merrifields erste Arbeiten über die Peptidsynthese an vernetzten Polystyrolharzen im Jahre 1963[26)-30)] wurden zur Grundlage zahlloser Forschungsvor-

haben zur Festphasen-Peptidsynthese und zur Verwendung polymerer Träger für organische Synthesen.

Zwei Jahrzehnte sind nun seit den bahnbrechenden Arbeiten von R. B. Merrifield[31)32)] vergangen, und doch hat die Solid-Phase-Peptidsynthese (SPPS) bis heute nichts von ihrer Aktualität eingebüßt. Seit den sechziger Jahren wird konsequent die Idee weiterverfolgt, chemisch reaktive Spezies an einer unlöslichen polymeren Matrix zu fixieren. Die Ergebnisse sind in umfangreichen Übersichtsartikeln veröffentlicht[33)-61)].

Bruce Merrifield wurde für seine Innovationen zur Festphasensynthese mit dem Nobelpreis für Chemie des Jahres 1984 ausgezeichnet. Sogenannte 'Polymer-supported Reactions' an und mit reaktiven Polymeren bilden heute die Grundlage zahlreicher organischer Synthesen und katalytischer Sequenzen. Neben der Verwendung vernetzter, unlöslicher Polymere als Träger, wird die Bedeutung linearer, löslicher Polymere[7)8)] und anorganischer Materialien[62)] zur Immobilisierung von Substraten, Reagentien und Enzymen ausführlich gewürdigt.

1.2.1. Eigenschaften

Der am meisten verwendete organische Träger ist das Merrifield-Harz, ein durch Chlormethylierung funktionalisiertes Styrol/Divinylbenzol (DVB)-Copolymer.

Ein solches hydrophobes Harz wird in Form sphärischer Perlen mit verschiedenen Vernetzungsgraden, Chlorgehalten und Korngrößen kommerziell angeboten.

Will man einen vernetzten Polystyrolträger darstellen, so wird man im einfachsten Fall Styrol mit einer Divinylverbindung wie zum Beispiel Divinylbenzol in Anwesenheit radikalischer Initiatoren copolymerisieren. Durch die 'Öl-in-Wasser'-Suspensionstechnik kann man sphärische Partikel erhalten. Die Eigenschaften eines so dargestellten Polymers bezüglich Porengröße, Quellverhalten und mechanischer Stabilität hängen entscheidend vom Vernetzungsgrad, d. h. dem prozentualen Anteil an Vernetzerkomponente ab.

Man unterscheidet mikroporöse und makroporöse Harze.

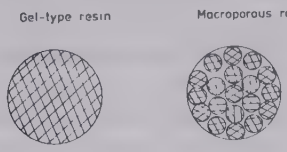
Bei Verwendung kleiner Konzentrationen an Divinylverbindung erhält man mikroporöse Harze mit gleichmäßiger Verteilung der Vernetzungsstellen über das gesamte Polymerteilchen. Bei solchen gelartigen, mikroporösen Harzen mit einem typischen Vernetzungsgrad von 0,5 - 2 % ist die Porengröße des Harzes dem Vernetzungsgrad umgekehrt proportional. Mikroporöse Harze quellen in geeigneten Lösungsmitteln (Quellporosität) und sind aufgrund ihrer Mobilität und der geringen Diffusionsprobleme die am meisten verwendeten polymeren Träger für Reagentien oder Substrate.

Makroporöse und damit hochvernetzte Harze mit Vernetzerkomponenten von mehr als 20 Gewichtsprozent besitzen auch in trockenem Zustand eine permanente Porenstruktur, denn sie bestehen aus Agglomeraten sehr kleiner Mikropartikel (~100 nm). Während bei kleinen Poren eine Regelung der Größe über den Vernetzergehalt möglich ist, werden große Poren durch eine heterogene Verteilung der Vernetzungsdichte gebildet. Es treten aufgrund des sehr starren Netzwerks verstärkt Diffusionsprobleme in den Vordergrund.

Makroretikulare Harze haben eine kleine innere und äußere Oberfläche und eine kleine Anzahl großer Poren. Gelartige Harze mit ihrer großen Oberfläche besitzen eine große Zahl kleiner Poren. Das bedeutet, daß für schnelle und quantitative chemische Umsetzungen am polymeren Träger der Geltyp der makroporösen Matrix vorzuziehen ist. Vorteile bietet die hochvernetzte Matrix aufgrund ihrer höheren mechanischen Stabilität, der Druckstabilität und ihrer lösungsmittelunabhängigen Struktur für Festbettverfahren.

Aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ergibt sich folgendes Blockschema gelartiger und makroretikularer Polystyrolharze[63].

Abbildung 1: Schematische Darstellung vernetzter Harze



Aufschluß über Strukturmerkmale und Eigenschaften mikroporöser Gele und makroporöser Harze erhält man durch gelchromatographische Untersuchungen. Bei der Gelchromatographie (GPC) wird die Molekülgröße und Molekulargewichtsverteilung einer Probe mittels einer stationären Phase bekannter Porenstruktur bestimmt.

Mit der gleichen Methodik ist es auch möglich, unter Verwendung von Eichpräparaten bekannten Molekulargewichts, die Porenstruktur von Polystyrolträgern abzutasten[10)43)]. An Gelen mit niederen Vernetzungsgraden und sehr kleinen Poren werden demnach Oligomere getrennt. Für makroporöse Harze liegen die Ausschlußgrenzen bei hohen Molekulargewichten bis zu einer Million und mehr.

Um den chemischen Aufbau eines Styrol/Divinylbenzol-Copolymerisats richtig angeben zu können, ist es wichtig, sich vor Augen zu halten, daß handelsübliches DVB nur zu etwa 55 % aus DVB besteht. Die komplexe Mischung enthält im allgemeinen ~35 % m-DVB, ~16 % p-DVB, ~31 % m-Ethylstyrol, ~15 % p-Ethylstyrol und ~3 % Diethylbenzole. Charakterisieren lassen sich feste Träger über physikalische Eigenschaften wie die innere und äußere Oberfläche, das Porenvolumen und den mittleren Porendurchmesser. Im Handel erhältliche Materialien haben in der Regel Oberflächen von 5-600 $m^2 \cdot g^{-1}$, Porenvolumina von 0,3 - 4 $ml \cdot g^{-1}$ und mittlere Porendurchmesser von 20-2000 Å.

Wie bereits erwähnt, sind Oberfläche und Porenradius umgekehrt proportional zueinander. Daher können gelartige Träger höher mit funktionellen Gruppen beladen werden (~ 10 $mmol \cdot g^{-1}$) als makroporöse Harze (3 $mmol \cdot g^{-1}$), da diese nur an ihrer relativ kleinen Porenoberfläche funktionalisiert werden können. Je nach Verwendungszweck der Matrix als polymerer Träger für Reagentien oder Katalysatoren sind oft sowohl hohe als auch niedere Beladungen erwünscht.

Die geeignete Funktionalisierung der Polystyrol-Matrix ist daher immer die Gründvoraussetzung für die Verwendung mikroporöser und makroporöser Polystyrolharze als polymere Träger.

1.2.2. Funktionalisierung

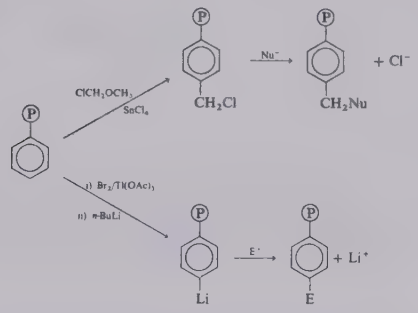
Will man makromolekulare Stoffe als Kunststoffe verwenden, so wird man in der Regel reaktionsträge Polymere wählen. Will man aber Polymere für polymerunterstützte Synthesen verwenden, so müssen diese reaktionsfähig sein. Funktionelle Polymere werden von O. Vogl[48)64)] referiert.

Prinzipiell stehen zwei Synthesewege offen, um funktionalisierte, vernetzte Polymere darzustellen.

Man kann zum einen bereits vorgefertigte vernetzte Polymere über polymeranaloge chemische Reaktionen funktionalisieren oder zum anderen polymerisierbare funktionelle Monomere mit einer Vernetzerkomponente copolymerisieren.

Wenngleich die Methode der Copolymerisation in manchen Fällen von Vorteil sein kann, so wird doch die chemische Funktionalisierung sehr viel häufiger eingesetzt. Besonders eingehend untersucht wurde die chemische Funktionalisierung der Polystyrol-Matrix von J. M. J. Fréchet[65)66)], D. C. Sherrington[67)] und anderen Arbeitsgruppen[68)-73)]. Die gebräuchlichsten Methoden sind die Chlormethylierung und die Metallierung des aromatischen Kerns. Weitere funktionelle Gruppen können durch nucleophilen oder elektrophilen Angriff auf indirektem Wege eingeführt werden.

Abbildung 2: Funktionalisierung der Polystyrol-Matrix[49)65)]



Nu = OR, SR, NR_2, PR_2, OCOR, CN, Cp
E = CHO, COOH, MgBr, $B(OH)_2$, PR_2

Eine breite Palette funktioneller Derivate der Polystyrol-Matrix ist durch Alkylierung, Acylierung, Halogenierung, Nitrierung und Sulphonierung des aromatischen Gerüsts zugänglich.

Die Chlormethylierung ist die Schlüsselreaktion und wurde dementsprechend intensiv bearbeitet. Sie gelingt durch Friedel-Crafts-Alkylierung mit Chlormethylmethylether und Zinn(IV)-chlorid[74]. Die Beladung der Polystyrol-Matrix an Chlormethylgruppen kann über die Menge des Reagens und die Art der eingesetzten Lewis-Säure gesteuert werden[75-77]. Der stark cancerogen wirkende Chlormethylmethylether ist dabei nur unter strengsten Sicherheitsvorkehrungen zu handhaben[78)79)].

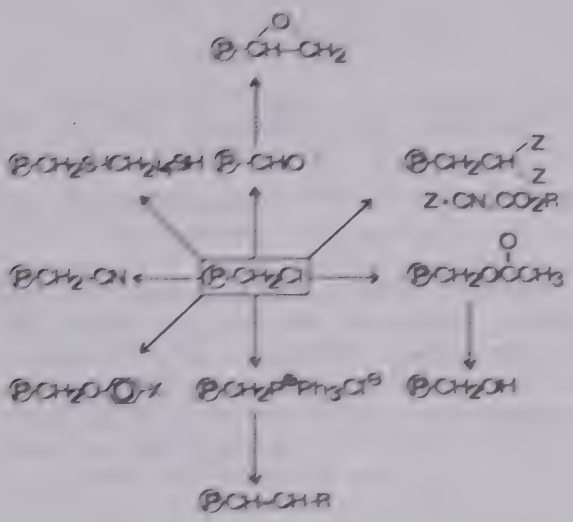
Durch direkte Metallierung der Matrix mit n-BuLi/TMEDA[80)81)] wird das immobilisierte Phenyl-Lithium erhalten, das mit Trockeneis zur polymeren Benzoesäure umgesetzt werden kann.

Durch Bromierung der Matrix in Anwesenheit von Thallium-acetat als Katalysator und anschließendem Halogen-Lithium-Austausch mit n-BuLi kann man eine hohe Beladung an funktionellen Gruppen erhalten. Substitutionsreaktionen am Merrifield-Harz unter Phasen-Transfer-Bedingungen sind wichtig für eine weitere chemische Modifizierung des durch Chlormethylierung funktionalisierten Harzes. Obwohl sich die Phasen-Transfer-Katalyse[82)-85)] für viele Reaktionen der organischen und metallorganischen Chemie als nützlich erwiesen hat, wurde sie erst in jüngster Zeit auch für Substitutionsreaktionen an Polymeren angewandt[86)-90)].

Fréchet et al.[71)91)92)] studierten die Reaktion vernetzter, chlormethylierter Polystyrole mit verschiedenen Nucleophilen in Anwesenheit eines Phasen-Transfer-Katalysators (PTC) im Dreiphasensystem, bestehend aus wässriger Phase, Harz und organischer Phase.

Reaktionsbedingungen sind für chloriertes Polyethylen angegeben[118].

Abbildung 3: Substitution unter Phasen-Transfer-Katalyse[55,88]



Eine große Zahl wichtiger funktioneller Derivate und Reaktionen über polymeranaloge Reaktionen erhältlich. Besondere Bedeutung kommt den polymergebundenen Phosphinen und Phosphoniumsalzen zu.

An phosphorfunktionalisierten Polyethylenen lassen sich leicht Metallkomplexe katalytisch immobilisieren. Polymere Phosphoniumsalze werden als Phasen-Transfer-Katalysatoren verwendet[119]. Chlormethyliertes Polystyrol kann über das Phosphoniumsalz weiter funktionalisiert werden[116,119]. Polymergebundene komplexierende Liganden und Chelate wie polymere 1,3-Diketone[121], polymergebundene Dithiocarbo-

oder Phosphorliganden[122] und immobilisierte makrocyclische Liganden[123)124)] sind zur selektiven Abtrennung bzw. Anreicherung von Metallionen zum Beispiel aus (Meer-)Wasser geeignet.

Die für Styrol/DVB-Harze ausgearbeiteten Methoden sind im Prinzip auch auf andere Polymere übertragbar, wenn man die besonderen chemischen und strukturellen Eigenheiten jedes einzelnen polymeren Trägers berücksichtigt.

Neben den im Handel erhältlichen Ionenaustauscherharzen auf Polystyrol/DVB-Basis, Amberlite®, Amberlyst®, Lewatit®, wird bereits eine große Zahl gängiger funktionalisierter Träger auf Polystyrol-Basis kommerziell angeboten.

Es soll nicht verschwiegen werden, daß nach der Funktionalisierung Probleme bei der genauen Charakterisierung der chemischen Veränderung am Träger auftreten. Durch die Heterogenität sind die klassischen Methoden der Chromatographie und der Spektroskopie für homogene Lösungen entweder überhaupt nicht anwendbar oder nur mit großem Aufwand auf heterogene Systeme übertragbar. Die Bestimmung der Beladung an funktionellen Gruppen und die Bestimmung der lokalen Konzentration und der Verteilung funktioneller Zentren in der Matrix ist wegen der oft unzureichenden analytischen Methoden nicht immer ganz einfach.

1.2.3. Analytik

Durch die Unlöslichkeit der Matrix treten analytische Probleme bei der qualitativen und quantitativen Erfassung der eingeführten funktionellen Gruppen auf.

Eine große Zahl an sich geeigneter analytischer Methoden ist durch die Heterogenität der zu untersuchenden Produkte

nicht anwendbar. Die gängigsten Methoden zur Analyse vernetzter Polymere sind vor allem die Elementaranalyse und die Differenz-Infrarot-Spektroskopie[42]. GPC-Untersuchungen zur Bestimmung der Porenvolumina wurden bereits erwähnt.

Saure oder basische Funktionen lassen sich in bestimmten Fällen durch Titration erfassen.

Die Verteilung von funktionellen Gruppen kann über röntgenographische Methoden für das jeweilige Element bestimmt werden (ESCA, EDX[63]). Zeitraubend und aufwendig ist die indirekte Methode der Abspaltung der funktionellen Gruppe und ihrer Derivate vom Träger und die anschließende quantitative Analyse in homogener Lösung.

Große Erwartungen werden in neue Techniken der NMR-Spektroskopie zur Untersuchung von Suspensionen oder von Festkörpern gesetzt, um chemische Reaktionsabläufe an vernetzten Polymeren direkt verfolgen zu können. Es wird jedoch noch einiger Anstrengungen bedürfen, um die 'Cross Polarisation - Magic Angle Spinning' (CPMAS)-NMR-Spektroskopie[93)-96)] bei Routinemessungen einsetzen zu können. E. Bayer et al. berichten zum Beispiel über die Charakterisierung chemisch modifizierter Kieselgele durch ^{13}C- und ^{29}Si-CP-MAS NMR-Spektroskopie[97)].

Weitere analytische Methoden stehen mit der Massenspektrometrie[98)], der Thermogravimetrie und der Pyrolyse-GC-MS-Kopplung zur Verfügung.

Da die eingeführten funktionellen Gruppen als Anker zwischen der polymeren Matrix und einem zu bindenden Substrat, Reagens oder Katalysator fungieren sollen, ist es notwendig, die besondere Reaktivität des funktionalisierten Trägers zu kennen.

1.2.4. Reaktivität

Die Reaktivität einer bestimmten funktionellen Gruppe in elektronischer und stereochemischer Hinsicht kann in homogener Phase anders sein als in einer vernetzten polymeren Matrix oder in einem löslichen Polymer.

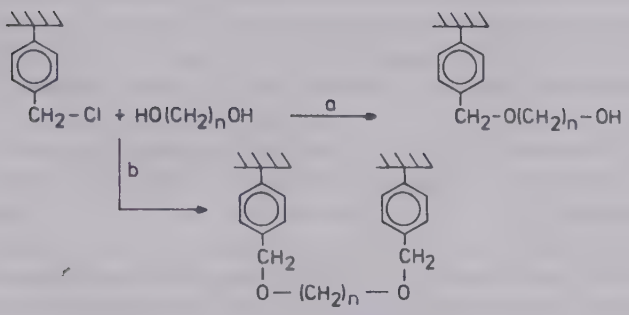
Makroskopische Beschränkungen wie Diffusions- und Adsorptionsphänomene treten auf. Neue, schwer beherrschbare Faktoren des Trägers kommen ins Spiel wie die Vernetzungsdichte und Starrheit des Netzwerks, die Porenstruktur, die Partikelgröße, die Gesamtoberfläche, das Quellverhalten und die Verteilung der funktionellen Gruppen.

Hydrierraten terminaler Alkene mit polymergebundenen Katalysatoren oder Kupplungsausbeuten bei der Merrifield-Peptidsynthese werden im allgemeinen kleiner, wenn man bei gleicher Partikelgröße und Beladung von einem ursprünglich zu 2 % vernetzten Styrol/DVB-Harz zu einer höhervernetzten Matrix übergeht. Dafür ist die mechanische Stabilität des Trägers bei höherer Vernetzungsdichte größer geworden.

Als weitere spezifische Effekte von funktionellen Gruppen an der inneren und äußeren Oberfläche vernetzter Träger sind Nachbargruppeneffekte und intra- oder interpolymere Vernetzungen, 'Site-Site Interaction', zu nennen. Solche intrapolymeren Reaktionen wurden von Crowley und Rapoport über Isotopenmarkierung nachgewiesen[99].

Instabile, reaktive Zentren, die zum Beispiel leicht dimerisieren, können an einer polymeren Matrix stabilisiert werden ('Site Isolation', Matrixisolierungseffekt).

Abbildung 4: Site Isolation (a) und Site-Site Interaction (b)[67]



Je größer die Beladung an funktionellen Gruppen und je geringer die Vernetzung ist, um so größer wird die Wechselwirkung benachbarter reaktiver Zentren sein. Dieser Prozeß hängt von der Art der funktionellen Gruppen, ihrer statistischen Verteilung und Häufigkeit und dem Lösungsmittel ab.

'Site Isolation' wird bei makroretikularen, niederbeladenen Harzen bevorzugt sein. Der beschränkende Faktor ist in diesem Fall die Verteilung der funktionellen Gruppen. Eine gleichmäßige Verteilung ist im Gegensatz zu den gelartigen Harzen bei makroporösen Harzen nicht gegeben, so daß eine beträchtliche lokale Konzentration an funktionellen Gruppen trotz geringer Beladung auftreten kann.

Je nach Verwendungszweck der funktionalisierten polymeren Matrix als Träger für Reagentien, Substrate oder Katalysatoren können die genannten Matrixeffekte gezielt ausgenützt oder unerwünschte Effekte unterdrückt werden.

Beim Arbeiten mit polymeren Trägern werden jedoch aufgrund unberechenbarer Faktoren oft überraschende Ergebnisse registriert oder wie es D. C. Sherrington so treffend ausdrückt "Be prepared for the unexpected!"[49].

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß seit den Pionierarbeiten von Merrifield[27], Letsinger[100] und Patchornik[101] große Fortschritte in der Synthese und Anwendung polymergebundener Substrate, Reagentien und Katalysatoren erreicht worden sind.

Die Technik des heterogenen Arbeitens hat sich in den letzten zehn bis fünfzehn Jahren bewährt. Und dennoch hat die Herausforderung Merrifields[102] "A gold mine awaits discovery by organic chemists", bis heute nichts von ihrem ursprünglichen Anreiz verloren. Man kann sogar soweit gehen und behaupten, daß die Synthese mit Hilfe polymerer Träger, was die industrielle Anwendung betrifft, noch in den Kinderschuhen steckt.

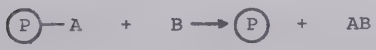
2. Polymere Reagentien und Substrate

Soll ein Stoff A mit einem Stoff B in Anwesenheit eines Katalysators K reagieren, so besteht prinzipiell die Möglichkeit, je nach gewünschtem Reaktionsverlauf, entweder A, B oder K an einen polymeren Träger zu binden. Ob nun A als Reagens und B als Substrat fungiert oder umgekehrt, ist reine Definitionssache.

In den meisten Fällen bilden jeweils zwei der drei beteiligten Partner A, B, K zusammen mit dem Lösungsmittel die homogene Phase, während jeweils der dritte Partner an eine geeignete feste Matrix fixiert oder an einen löslichen polymeren Träger gebunden wird. Theoretisch können aber auch alle drei Spezies jeweils eine Phase bilden (Dreiphasenkatalyse).

Tabelle 2: Schema polymerunterstützter Synthesen[39)]

1. Polymere Transfer - Agentien



2. Polymere Substrate: Stufenweise Synthese (Merrifield)

3. Polymere Katalysatoren

Vorteile bringt eine heterogene Reaktionsführung vor allem für die Aufarbeitung von Reaktionsansätzen.

Niedermolekulare Produkte und polymergebundene Spezies sind durch Abfiltrieren oder, im Fall löslicher Polymere, durch Membranfiltration leicht voneinander zu trennen.

Um chemische Umsätze zu steigern, können niedermolekulare Reagentien im Überschuß eingesetzt werden, ohne Trennprobleme fürchten zu müssen. Abfiltrieren und Auswaschen sind die einzigen Arbeitsgänge zur Aufarbeitung, so daß eine Automatisierung der Synthese möglich sein sollte. Dieser Aspekt des heterogenen Arbeitens ist vor allem für die industrielle Anwendung attraktiv.

Nachteilig können sich die bei der Festphasenmethode oder der IPM zusätzlich ergebenden Syntheseschritte auswirken, wie das Binden an den polymeren Träger und das Abspalten von der Matrix.

Man kennt polymere Oxidations-, Reduktions- und Halogenierungsmittel, polymere Epoxidierungs-[49], Acylierungs-[103)-105)] und Kondensierungsreagentien[56] und viele andere mehr[56)-58)].

In jüngster Zeit wurden chirale polymere Reagentien als chirale Hilfsstoffe für die asymmetrische Umwandlung prochiraler Substrate verwendet[66)110)].

Die Verwendung eines unlöslichen funktionalisierten Trägers als C-terminale Schutzgruppe einer N-geschützten Aminosäure ist in der Solid-Phase-Peptidsynthese (SPPS) von R. B. Merrifield realisiert worden. E. Bayer und M. Mutter haben durch den Einsatz eines löslichen polymeren Trägers zur C-terminalen Blockierung die Entwicklung der Liquid-Phase-Peptidsynthese eingeleitet[111)-115)]. Lösliche Polymere wie Polyvinylalkohol und Polyoxyethylen fanden darüberhinaus in der Liquid-Phase-Synthese von Oligonucleotiden Verwendung[116)].

Die Art der Schutzgruppentechnik mit festen Trägern bleibt nicht nur auf Aminosäurederivate beschränkt, sondern läßt

sich auf viele ähnliche Probleme übertragen, wie zum Beispiel auf die selektive Blockierung einer funktionellen Gruppe des Substrats durch die polymere Matrix[117)118)].

3. Polymere Katalysatoren

Die polymeren Katalysatoren der Natur, die Enzyme, sind das große Vorbild bei der Entwicklung synthetischer Polymere als Katalysatoren bzw. Katalysatorträger. Dabei wird eine ähnlich große Spezifität und katalytische Wirksamkeit angestrebt, wie sie für Enzyme charakteristisch ist.

Synthetische enzymähnliche Polymere mit wichtigen funktionellen Strukturen wie sie auch in Enzymen zu finden sind, wie zum Beispiel der Imidazolring des Histidins, sollten potentielle Katalysatoren darstellen. Tatsächlich werden Polymere mit Imidazol- oder Benzimidazolgruppen erfolgreich als polymere, biomimetische Katalysatoren zur Hydrolyse von Estern eingesetzt[47)57)].

Die verschiedenartigsten polymergebundenen Katalysatoren werden heute in vielen Bereichen verwendet. Man unterscheidet im wesentlichen polymere Säure/Base-Katalysatoren auf der Basis von Ionenaustauscherharzen, polymergebundene Phasen-Transfer-Katalysatoren, immobilisierte Biokatalysatoren und polymere metallhaltige Katalysatoren, wobei der Träger sowohl ein lösliches Polymer als auch eine feste Matrix sein kann[137)138)].

Durch die Heterogenisierung aktiver Homogenkatalysatoren soll eine leichte Abtrennbarkeit und Wiederverwendbarkeit auch geringster Katalysatormengen erreicht werden.

Ein einfaches wie eindrucksvolles Beispiel aus der jüngsten Vergangenheit soll repräsentativ die Anwendungsbreite heterogenisierter Katalysatoren verdeutlichen.

Es ist bekannt, daß Dimethylaminopyridin (DMAP) die Veresterung von Carbonsäuren nach der Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)-Methode katalysiert[139)]. Da DMAP relativ teuer ist und das Produkt, den Carbonsäureester verunreinigt lag

es nahe, durch Immobilisierung von DMAP einen wiederverwendbaren Katalysator zu schaffen.

Dies gelang der Arbeitsgruppe um S. Shinkai[140] auf elegante Weise, wenngleich die katalytische Aktivität von DMAP im heterogenisierten System der in homogener Lösung unterlegen war.

3.1 Katalyse mit Ionenaustauscherharzen

Durch Sulphonierung von vernetztem Polystyrol entsteht ein stark saurer Kationenaustauscher. Chlormethylierung des Perlpolymerisats und anschließende Aminierung führt zu Anionenaustauschern.

Die wichtigsten chemischen Umsetzungen, die durch Ionenaustauscher katalysiert werden, sind Veresterungen, Verseifungen, Wasserabspaltungen, Aldolkondensationen, Polymerisationen, Umlagerungen, Alkylierungen, Cyanhydrinsynthesen, Acetalisierungen und Nitrierungen.Ionenaustauscherharze werden bereits großtechnisch als Katalysatoren eingesetzt[2)141)].

3.2. Polymere Phasen-Transfer-Katalysatoren

Polymergebundene Phasen-Transfer-Katalysatoren (PTC) werden von E. Chiellini[59)], G. Manecke[142)] und W. T. Ford[143)] ausführlich referiert.

Zu dieser Gruppe von Katalysatoren rechnet man polymere Oniumverbindungen[144)] und an Polymere gebundene Podanden, Coronanden[145)] und Kryptanden[146)-148)]. Sie werden nach S. L. Regen[149)] als Dreiphasenkatalysatoren bezeichnet. Die Dreiphasenmischung besteht aus der flüssigen organischen Phase, dem festen oder in Wasser gelösten anorganischen Salz und dem polymergebunden Katalysator.

Das Hauptinteresse gilt hier der nucleophilen Substitution an organischen Substraten mit anionischen Nucleophilen wie CN^-, OH^- oder Br^-.

Eingehend untersucht wurden polymere Podanden wie die polymergebundenen Polyoxyethylene, die aufgrund ihrer herausragenden Komplexierungs- und Solubilisierungseigenschaften[150] besonders bei fest/fest/flüssig-PTC-Reaktionen[151] aktiv sind. Sie werden daher als polymere Cosolventien[152] und als polymere Pseudokronenether[153] bezeichnet.

Chirale Macrocyclen[154] und polymere chirale Kronenether[147] und Oniumsalze[72)155] werden für asymmetrische Synthesen eingesetzt.

3.3. Immobilisierte Biokatalysatoren

Zu den Biokatalysatoren, die für biotechnologische Prozesse relevant sind, rechnet man Mikroorganismen, pflanzliche Zellkulturen, Säugerzellen und Enzyme.

Gegenüber technischen Katalysatoren besitzen Biokatalysatoren eine Reihe von Vorteilen. Enzymkatalysierte Reaktionen laufen bei milden Reaktionsbedingungen ab und sie verlaufen chemo-, regio- und enantioselektiv.

Enzyme sind jedoch meist instabil und ihre Gewinnung ist recht konstenintensiv, was ihre Verwendbarkeit einschränkt. Durch Umsetzung von reaktiven, unlöslichen polymeren Trägern mit Enzymen gelingt es, kovalent gebundene immobilisierte Enzyme herzustellen, die ihre biologische Aktivität behalten und wiederverwendbar sind. Die bisher für eine wirtschaftliche Anwendung zu teuren enzymatischen Reaktionen werden so für den industriellen Einsatz interessant. Neben den Ionenaustauschern werden immobilisierte Enzyme als Katalysatoren zur Herstellung organi-

scher Verbindungen bereits großtechnisch eingesetzt[156]. Eine der ersten industriellen Anwendungen immobilisierter Enzyme war die Trennung racemischer Aminosäuren mit Hilfe immobilisierter Aminoacylase[157]. Als weiteres Beispiel einer industriellen Anwendung sei die enzymatische Isomerisierung von Glucose zu Fructose genannt.

Als Träger zur Immobilisierung von Enzymen und lebender Zellen sind eine Reihe synthetischer und natürlicher Polymere vorgeschlagen worden[157)-163].

3.4. Polymere Metallkomplex-Katalysatoren

Besonderes Interesse gilt der Heterogenisierung homogener, metallhaltiger Katalysatoren. Dies wird durch die große Anzahl von Übersichtsarbeiten dokumentiert, die sich speziell mit dem Aspekt polymergebundener Metallkomplex-Katalysatoren beschäftigen[164)-175]. Unlösliche polymere Katalysatoren haben große Vorzüge bei der Anwendung. Man kann im Idealfall durch Heterogenisierung die selektiven Eigenschaften und die besondere Aktivität eines homogenen Metallkatalysators mit den Vorteilen einer heterogenen Reaktionsführung verbinden. Selbst geringe Katalysatormengen lassen sich so relativ leicht von den niedermolekularen Produkten abtrennen.

Wertvolle Metallkomplex-Katalysatoren können auf diese Weise meist ohne größeren Aktivitätsverlust öfter wiederverwendet werden. Seit Ende der sechziger Jahre sind intensive Anstrengungen zur Heterogenisierung metallhaltiger Homogenkatalysatoren unternommen worden. Immobilisierte Homogenkatalysatoren werden heute in der wissenschaftlichen Forschung für die Hydrierung, Hydroformylierung, Hydrosilylierung, Carbonylierung, Metathese, Polymerisation usw. eingesetzt.

Verschiedenartigste Trägermaterialien kommen dabei zum Einsatz. Der heterogenisierte Katalysator zeigt nicht selten andere katalytische Eigenschaften als der entsprechende Homogenkatalysator. Die katalytische Aktivität des heterogenisierten Katalysators kann größer sein als die des homogenen Analogon und umgekehrt.

Der katalytische Prozeß wird nicht unerheblich durch die Natur des Trägermaterials und durch spezifische Faktoren des Trägers wie Korngröße, Porenstruktur und Quellverhalten beeinflußt.

Weitere Kriterien sind die Substratgröße, das Lösungsmittel, Druck und Temperatur. Diese Faktoren haben Auswirkungen auf die Selektivität des Katalysators und auf die Reaktionsgeschwindigkeit und Produktverteilung im jeweiligen katalytischen Prozeß.

Das gewünschte Metall oder Metallion bzw. der Metallkomplex wird über geeignete funktionelle Gruppen an der Matrix fixiert.

In den meisten Fällen enthält der polymere Träger Donorgruppen wie PPh_2 oder Cp oder klassische Chelatliganden wie zum Beispiel Bipyridyl (bipy) oder er enthält koordinierende Gruppen wie Imidazol[197], Pyridin bzw. Stickstoff- oder Schwefelliganden[198] im Polymergerüst. Das Metall oder Metallion wird so über eine Ionenbindung, Donor-Akzeptor-Bindung oder durch kovalente Bindung an der festen Matrix verankert ('Hybrid-phase Catalysts'). Dies gelingt im allgemeinen über Anlagerungs- und Ligandenaustauschreaktionen.

Neben anorganischen Oxidträgern[199] und natürlichen Polymeren werden als synthetische polymere Träger außer den Polystyrol/DVB-Copolymeren noch Polyacrylsäure, Polyvinylalkohol, Polyamide, Polyacetylene, Polyurethane usw. vorgeschlagen[169].

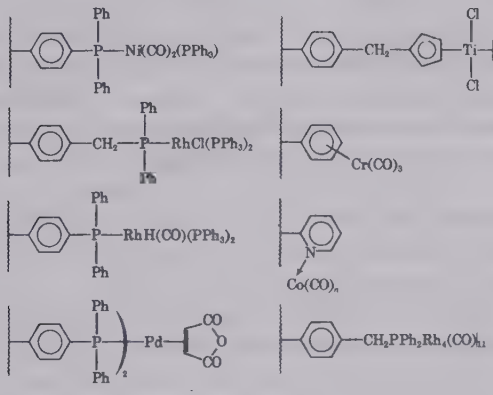
3.4.1. Die Polystyrol-Matrix als Katalysator-Träger

Der bis heute am meisten verwendete Katalysator-Träger ist die vernetzte Polystyrol-Matrix.

Die entsprechenden polymeren Phosphan- und Cyclopentadienyl-liganden sind leicht zugänglich und bieten eine bequeme Möglichkeit zur Immobilisierung von Homogenkatalysatoren. Diese heterogenisierten Metallkatalysatoren wurden von den Arbeitsgruppen um C. U. Pittmann Jr.[176] und R. H. Grubbs[177] besonders eingehend untersucht.

Eine Übersicht repräsentativer Beispiele polymergebundener Homogenkatalysatoren bietet Abbildung 5.

Abbildung 5: Beispiele polymergebundener Katalysatoren[178]



Das Paradebeispiel eines hochaktiven polymeren Katalysators schlechthin ist das von Grubbs und Brubaker[179)-181)] dargestellte polymere Titanocendichlorid. Die Hydriergeschwindigkeit des Heterogenkatalysators war dabei um den Faktor 25-120 größer als die des niedermolekularen Homogenkatalysators.

Die gesteigerte Aktivität des polymeren Titanocen-Katalysators wird dadurch erklärt, daß die zu 20 % vernetzte, starre Polystyrol-Matrix eine Dimerisierung des koordinativ ungesättigten, aktiven Metallzentrums über die Matrixisolierung ('site isolation') verhindert und somit eine Desaktivierung der katalytisch wirksamen Zwischenstufe ausgeschlossen wird[182)].

Ebenfalls katalysiert werden die Isomerisierung und Oligomerisierung von Olefinen[183)184)].

In den meisten Fällen vermindert jedoch die polymere Matrix die katalytische Aktivität des jeweiligen Metallkomplexes.

Dies wird der verlangsamten Substratdiffusion und der sterischen Hinderung am aktiven Metallzentrum zugeschrieben.

Weitere Aktivitätsverluste können sich durch Metallauswaschungen ergeben.

3.4.2 Lösliche Polymere als Katalysator-Träger

E. Bayer und V. Schurig[185)186)] berichten über die Anwendung löslicher Polymere als Katalysatorträger.

Patentiert wurden lösliche Trägerpolymere wie Polyoxyethylen[187)], Polystyrol[188)] und Polyvinylpyrrolidon[189)].

Untersucht wurde eine große Zahl löslicher, makromolekularer Metallkomplexe für Hydrierungen[185)190)191)], Hydroformylierungen[185)], Polymerisationen[187)192)] und Friedel-Crafts-Reaktionen[191)192)] in homogener Lösung.

G. M. Whitesides[193)] und J. M. Harris et al.[22)] berichten über Polyoxyethylene mit Phosphanendgruppen zur Immobilisierung von Rhodium-Komplexen.

J. K. Stille[194)] verwendet Polyoxyphenylen mit Cp-Liganden zur Immobilisierung von Rhodium- und Titankomplexen für die Hydroformylierung und Hydrierung.

In jüngster Zeit berichten R. Arshady et al.[195)] über funktionalisiertes, lösliches Polystyrol als polymerer Ligand für Pd- und Cu-Komplexe.

G. Challa und Mitarbeiter[196)] synthetisierten makromolekulare Imidazol-Kupferkomplexe als lösliche Katalysatoren.

Bei der Verwendung löslicher polymerer Träger werden das Ausgangsmaterial und die niedermolekularen Syntheseprodukte über die Molekulargewichtsdifferenz getrennt. Als Trennverfahren kommen Fällung, Gelfiltration oder Membranfiltration in Frage.

Da die Membranfiltration relativ aufwendig und zeitraubend ist, sollte es für die praktische Anwendung vorteilhaft sein, den löslichen, makromolekularen Katalysator wiederum an einer unlöslichen Matrix zu heterogenisieren. Dies wird dadurch erreicht, daß man den löslichen polymeren Katalysator über ein Kettenende an einer inerten Matrix fixiert oder das lösliche Polymer zuerst an die Matrix bindet und anschließend mit dem entsprechenden Metallkomplex umsetzt. Dieser interessante Ansatz ist der grundsätzlich neue Versuch, mit Hilfe von Pfropfcopolymeren als Träger, Homogenkatalyse und Heterogenkatalyse in idealer Weise zu verbinden.

3.5. Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit sollen Pfropfcopolymere synthetisiert und als Katalysator-Träger eingesetzt werden. Pfropfcopolymere werden dadurch beschrieben, daß man sie entsprechend Stamm und Zweig als Polymerrückgrat mit Polymerseitenkette auffaßt.

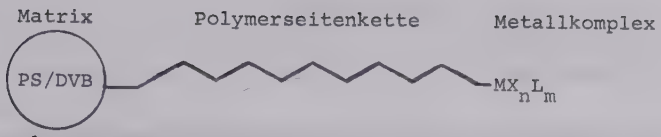
Die funktionalisierte Polystyrolmatrix wird als Basispolymer zur Synthese der Pfropfcopolymere verwendet.

Durch geeignete Funktionalisierung der PS/DVB-Matrix ist die Pfropfung von Präpolymeren oder die Pfropfcopolymerisation polymerisierbarer Monomere möglich. Zur Darstellung der Pfropfcopolymere werden anionische, kationische und radikalische Pfropfungsmethoden angewandt. Untersucht wird die kationische und radikalische Pfropfcopolymerisation von Vinylmonomeren wie Isobutylen und N-Vinylpyrrolidon, sowie die kationische ringöffnende Pfropfcopolymerisation heterocyclischer Monomere wie L-(-)-Lactid und 2-Methyl-2-oxazolin.

Die erhaltenen funktionalisierten Pfropfcopolymere dienen als Träger zur Immobilisierung von Übergangsmetallkomplexen.

Es ist das Ziel, durch Heterogenisierung metallhaltiger Komplexkatalysatoren am Trägermaterial, das Problem der Katalysatorrückführung zu erleichtern, d. h. die Abtrennung und Wiederverwendbarkeit auch geringster Katalysatormengen zu erreichen.

Die "lösliche" polymere Seitenkette soll eine maximale Solvatation des katalytisch aktiven Zentrums gewährleisten. Diffusionsprobleme der Reaktanden zum aktiven Katalysator und Probleme des Stofftransports der Produkte sollen durch das Spacerkonzept vermindert werden. Das Blockschema verdeutlicht den Aufbau der dargestellten Trägerkatalysatoren.



Die polymeren Katalysatoren werden zur Stickstoff-Fixierung und für Hydrierungen in heterogener Phase eingesetzt und auf ihre Aktivität und Selektivität untersucht.

Möglichkeiten zum Maßschneidern des Katalysators ('catalyst tailoring') sollen aufgezeigt werden.

4. Synthese von Pfropfcopolymeren

4.1. Vorbemerkungen

Das Hauptziel bei der Entwicklung neuer Trägermaterialien besteht darin, die Reaktivität im heterogenen System der in homogener Phase anzugleichen.

Durch chemische Verknüpfung verschiedener Struktureinheiten sollte es zum Beispiel gelingen, eine gewünschte Kombination von Eigenschaften des Zielmoleküls zu verwirklichen und auf diese Weise räumlich getrennte Wirkzentren aufzubauen[200].

Eine räumliche Trennung von Wirkzentren hat oft eine hohe Spezifität zur Folge. Das amphiphile Verhalten der Phospholipoide bedingt zum Beispiel ein solches Zusammenwirken verschiedener Strukturkomponenten.

Durch einen Spacer oder sogenannten 'Abstandshalter'[200] wird das aktive Zentrum, eine funktionelle Gruppe oder der katalytisch aktive Metallkomplex, räumlich von der festen Matrix getrennt.

Ein Spacer mit den erwünschten Löslichkeitseigenschaften gewährleistet auf diese Weise eine maximale Solvatation des aktiven Zentrums. Durch die optimale Wahl von Spacerlänge und Spacerkonstitution sollte es gelingen, die Aktivität im heterogenen System der im homogenen System anzunähern. Spacer werden daher besonders häufig bei der Heterogenisierung von Katalysatoren eingesetzt, da es sehr wichtig ist, jede sterische Beeinträchtigung des katalytisch aktiven Zentrums durch die vernetzte Matrix auszuschalten. Ein Katalysator sollte mit zunehmendem Abstand der Liganden vom Träger für die Substrate besser zugänglich sein.

Ein über einen Spacer immobilisierter Kronenether erreicht dieselbe Aktivität wie in homogener Lösung und bietet darüber-

hinaus den Vorteil der leichten Wiedergewinnung und Wiederverwendung[201]. Ein Spacer kann im einfachsten Fall eine lange Alkylkette oder ein lineares Oligomer bzw. Polymer sein.

Schon sehr früh wurden Spacer in der Solid-Phase-Peptidsynthese eingesetzt[203)-205]. Ihre Anwendungsbreite hat sich bis heute stark erweitert und reicht von spacermodifizierten Ionenaustauschern[206] über polymergebundene Phasen-Transfer-Katalysatoren[59)207] bis hin zu spacerimmobilisierten Enzymen[158) 161].

Spacereffekte bezüglich der Steigerung der katalytischen Aktivität polymergebundener Katalysatoren wurden nachgewiesen[145] und es gilt die Faustregel, je länger der Spacer, um so höher die Aktivität des polymeren Katalysators[72].

4.2. Wege zur Synthese von Pfropfcopolymeren

Um Spacerpolymere, also Trägerpolymere mit langen Polymerseitenketten, darzustellen, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Man kann erstens vorgefertigte Präpolymere über geeignete funktionelle Gruppen an die Matrix binden oder "lebende" ionische Präpolymere mit der funktionalisierten Matrix abfangen ('grafting-onto'-Mechanismus). Zum zweiten besteht die Möglichkeit, geeignete Monomere direkt auf die entsprechend funktionalisierte Matrix aufzupolymerisieren ('grafting-from'-Mechanismus). Man kann prinzipiell durch anionische, kationische, radikalische und koordinative Polymerisation Pfropfcopolymere oder Spacerpolymere darstellen.

Die Matrix selbst wirkt als Initiator der Polymerisation der Monomeren.

Besonders geeignet erscheint in diesem Zusammenhand die anionische Polymerisation[202], da sie "lebende" Systeme erzeugt, die langlebige aktive Zentren am Kettenende besitzen.

Geeignete Monomere, Oligomere oder Polymere lassen sich auf anionische Träger, synthetische Harze und auf Naturpolymere aufpolymerisieren bzw. aufpfropfen.

In jüngster Zeit gewinnen zunehmend Polyoxyethylene verschiedener Molmasse als Spacer an Bedeutung.

4.3. Polyoxyethylen als Polymerseitenkette

Polyglykole[208] zeichnen sich durch überragende Löslichkeitseigenschaften aus. Sie sind physiologisch unbedenklich und biologisch abbaubar. Sie stehen in weiten Molmassenbereichen zur Verfügung und eine Reihe funktioneller Derivate[13)-23)] ist heute zugänglich. Ihr Einsatz als lösliche polymere Träger in der Liquid-Phase-Peptid-Synthese[111)-115)] und als Träger für Pharmaka[7)8)] und metallhaltige Katalysatoren[22) 187) 193)] wurde eingehend referiert.

Die solubilisierenden und komplexierenden Eigenschaften der Polyether sind hinreichend bekannt, sodaß es nicht an Untersuchungen gemangelt hat, immobilisierte Polyoxyethylene darzustellen und auf ihre Eignung als Komplexone für Metallionen zu prüfen (polymere Podanden). W. T. Ford[143)] empfiehlt immobilisiertes POE aufgrund des günstigen Preis-Leistungsverhältnisses als Katalysator der Wahl für fest/fest/flüssig-Phasen-Transfer-Reaktionen.

Möglichkeiten zur Darstellung von Polystyrol/Divinylbenzol-Polyoxyethylen-(PS-g-POE) Spacerpolymeren über anionische Pfropfungsmethoden wurden im Arbeitskreis von E. Bayer in Tübingen intensiv bearbeitet.

Ist die PS/DVB-Matrix mit elektrophilen Gruppen funktionalisiert, so lassen sich POE-Präpolymere oder "lebende" POE-Makroanionen an der Matrix durch nucleophile Substitution oder durch Addition immobilisieren ('grafting-onto'). Bei

der anionischen Homopolymerisation von Ethylenoxid in Gegenwart von chlormethyliertem Polystyrol entsteht das Pfropfcopolymer[351]. Trägt die PS-Matrix nucleophile oder basische Gruppen, so können diese als Starter der anionischen Polymerisation von Ethylenoxid (EO) wirken. Auf diese Weise werden EO-Einheiten sukzessive auf die Matrix aufpolymerisiert bzw. addiert ('grafting-from').

Die kationische Pfropfung auf nucleophile Gruppen am Polystyrolskelett könnte mit geeigneten POE-Derivaten über polymeranaloge Umsetzungen gelingen. J. M. Harris[22] beschreibt nach diesem Konzept die Pfropfung von POE-CHO auf Aminopropyl-CPG.

Prinzipiell denkbar wäre auch eine kationische Pfropfcopolymerisation von Ethylenoxid.

Die radikalische Pfropfung auf Styrylgruppen des Trägers wird durch die in jüngster Zeit beschriebene Darstellung der Vinylderivate der Oligooxyethylene prinzipiell möglich. Entsprechende Divinylether der Oligooxyethylene werden von L. J. Mathias [224] und E. Bayer et al.[225] synthetisiert. Diese Monomere haben als polymerisierbare Verbindungen zur Synthese von Copolymeren mit amphiphilen Eigenschaften erhebliche Bedeutung.

Die radikalische Copolymerisation mit Maleinsäureanhydrid wurde jüngst beschrieben[247].

Amphiphile Pfropfcopolymere mit hydrophobem Rückgrat und hydrophilen Seitenästen sind in Wasser dispergierbar[226] bzw. quellen in lipophilen und hydrophilen Lösungsmitteln. Neben den genannten PS-g-POE-Systemen erhält man amphiphile POE-Pfropfcopolymere, indem man hydrophobe Vinylmonomere mit POE-Macromeren copolymerisiert[227]. POE-Macromere sind durch anionische EO-Polymerisation und anschließendes Abfangen der "lebenden" Polymere mit ungesättigten Elektrophilen zugäng-

lich. Als Alternative zu dieser Darstellungsweise beschreiben P. Rempp und Mitarbeiter[232] die direkte Pfropfcopolymerisation von EO auf anionisch erzeugtes "lebendes" Polystyrol.

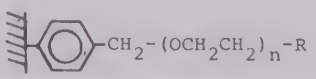
An einer Polystyrol-Matrix immobilisierte POE-Spacer wurden erstmals 1977 von S. L. Regen und L. Dulak[209] sythetisiert und als Dreiphasenkatalysatoren eingesetzt.

A. Warshawsky[124) 210] synthetisiert polymere Pseudo-Kronenether auf der Basis von PS-g-POE-Pfropfcopolymeren.

S. Yanagida[211] berichtet über den Einsatz polymergebundener Polyoxyethylene für PTC-Reaktionen. Weitere PS-g-POE-Systeme sind von S. L. Regen[149)152)212)213], D. C. Sherrington[214)-216], M. Mutter[217] und E. Tsuchida[218)219] beschrieben worden. Kommerziell angeboten wird ein PS-g-POE_{600} von der FLUKA AG.

Eine Übersicht über bekannte PS-g-POE-Pfropfcopolymere nach der Methode der Ethersynthese ausgehend von chlormethyliertem PS/DVB-Harz und POE-Präpolymeren gibt Tabelle 3.

Tabelle 3: PS-g-POE-Pfropfcopolymere durch Williamson-Synthese



n_{av}	R	Ref.	Verwendung
13	OCH_3	209)	PTC
30	OPh	215)	PTC
14	OH	210)	Metallchelat
9	OH, NH_2	217)	Peptidsynthese
68	OH	221)	Peptidsynthese
22	OH	218)	Katalysator-Träger
68	NH_2	220)	Katalysator-Träger
34	OH	222)	Katalysator-Träger

Die Spacerlänge sollte sich dabei bequem über die POE-Molmasse einstellen lassen.

Es hat sich im Experiment gezeigt, daß bei konstantem Vernetzungsgrad, konstanter Korngröße und gleichbleibendem Funktionalisierungsgrad der Matrix an Chlormethylgruppen, die Beladung der Matrix an Polyether mit zunehmender Zahl n an Oxyethyleneinheiten $(OCH_2CH_2)_n$ abnimmt[210)216)220)]. Außerdem treten erhebliche Anteile von über beide Hydroxyenden gebundener POE-Ketten auf ('site-site-interaction'). Nach allen Erfahrungen ist die Methode der Ethersynthese nur bis zu POE-Molmassen von höchstens 3000 g/mol anwendbar. Aufgrund der Ringbildung stimmt die Anzahl freier Hydroxygruppen nicht mit der gefundenen Beladung des Copolymers an POE überein, d. h. die experimentell bestimmte Hydroxylzahl (OHZ) liegt beträchtlich unter dem theoretischen Wert.

4.4. Darstellung der PS-g-POE-Pfropfcopolymere

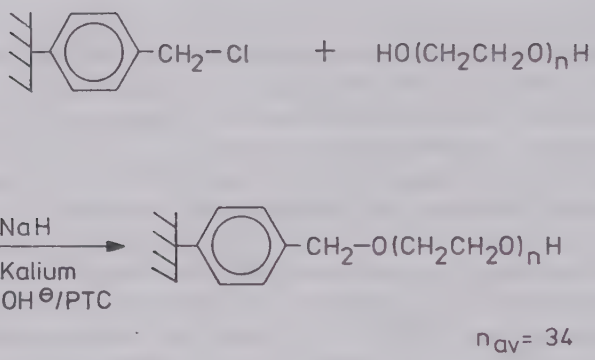
4.4.1. Darstellung durch Ethersynthese

Die Darstellung der Polystyrol/Divinylbenzol-Polyoxyethylen-Pfropfcopolymere gelingt prinzipiell durch Veretherung der chlormethylierten PS/DVB-Matrix nach Williamson mit Alkalisalzen des POE.

Als feste Matrix diente ein mit 1 % DVB vernetztes Merrifield-Harz der definierten Funktionalität von 1,28 meq Cl/g Harz und einem Funktionalisierungsgrad von DF = 14,3 % Ringsubstitution. In einem solchen Trägerpolymer ist jeder siebte Ring chlormethyliert.

Als Spacer wurde ein POE der Molmasse 1500 g/mol aufgepfropft.

Abbildung 6: PS-g-POE-Pfropfcopolymere durch Ethersynthese[222)]



Alle Versuche erfordern wegen der Oxidationsempfindlichkeit der Polyether, vor allem in alkalischem Medium und bei erhöhter Temperatur, eine sorgfältig gereinigte Argon-Atmosphäre.

Die Synthese mit einem POE der Molmasse 1500 g/mol nach der Kaliumsalzmethode erbrachte ein Verhältnis freier Hydroxylgruppen zur Gesamtbeladung von 40 - 50 %.

Um die dargestellten PS-g-POE-Pfropfcopolymere als Trägersysteme für spacergebundene Katalysatoren verwenden zu können, müssen noch vertretbare Mengen von freien Hydroxylgruppen für eine weitere Umsetzung mit einem aktiven Metallkomplex vorhanden sein.

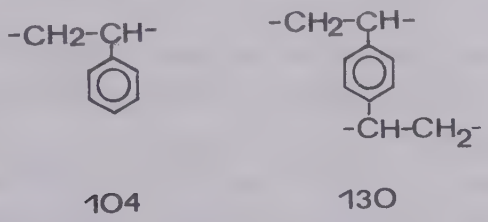
Dazu wurde ein Verfahren zur Bestimmung der Hydroxylzahl ausgearbeitet. Die Methode von L. J. Baccei und B. Malofsky[223)] für lösliche Polyole wurde für das vorliegende heterogene

System optimiert. Das Copolymer PS-g-POE-OH wird mit Phenylisocyanat (PhNCO) im Überschuß umgesetzt. Als Katalysator wird Diazabicyclooctan (DABCO) zugegeben. Das nicht verbrauchte PhNCO wird mit einem bekannten Überschuß an Dibutylamin (DBA) abgefangen und überschüssiges DBA mit 0,1 n Salzsäure gegen Bromkresolgrün zurücktitriert. Die OH-Konzentration ergibt sich aus der Differenz zwischen der gefundenen und der ursprünglich vorhandenen PhNCO-Konzentration.

Die Hydroxylzahl ist auch über eine Veresterung mit Boc-Gly-Anhydrid und anschließender Aminosäureanalyse (ASA) zugänglich. Als Berechnungsgrundlage für den Funktionalisierungsgrad DF ('degree of functionalization') bzw. die Ringsubstitution RS und für die Beladung dient die Elementaranalyse, die Gewichtszunahme und die OHZ.

Den Funktionalisierungsgrad DF erhält man am einfachsten aus der Elementaranalyse. Aus dem prozentualen Anteil an Vernetzerkomponente, zum Beispiel 1 % DVB, errechnet sich ein mittleres Ring-Molekulargewicht an Styrolkomponenten MM_{ST}.

Der Anteil an Ethylstyrol wird vernachlässigt.



104 130

$MM_{ST} = (0,99 \cdot 104) + (0,01 \cdot 130) = 104,3$

Für die Chlormethylierung ergibt sich die Molmasse der gepfropften Einheit (CH_2Cl) zu $MM_{Pf} = 49,5$ g/mol. Es gilt

$$DF = \frac{M_{Cl}}{M_{ST}} = \frac{G_{Cl}/MM_{Cl}}{G_{ST}/MM_{ST}} = \frac{\frac{\% \; Cl \cdot 10}{MM_{Cl}} \cdot MM_{ST}}{1000 - \frac{\% \; Cl \cdot 10}{MM_{Cl}} \cdot MM_{Pf}}$$

M_{Cl} : Chlorgehalt des Copolymers in meq Cl/g Copolymer
M_{ST} : Gehalt an Styrolkomponenten des Copolymers in meq ST/g Copolymer
G_{Cl} : Chlorgehalt des Copolymers in mg Cl/g Copolymer
MM_{Cl} : Molmasse Cl = 35,5 g/mol
MM_{ST} : Mittleres Ring-Molekulargewicht an Styrolkomponenten
G_{ST} : Gehalt an Styrolkomponenten des Copolymers in mg ST/g Copolymer
MM_{Pf} : Molmasse der gepfropften Einheit

Für die Polyoxyethylierung der PS/DVB-Matrix gilt analog:

$$DF = \frac{M_{POE}}{M_{ST}} = \frac{G_{POE}/MM_{POE}}{M_{ST}}$$

M_{POE} : Gehalt an POE des Copolymers in meq POE/g Copolymer
G_{POE} : Gehalt an POE des Copolymers in mg POE/g Copolymer

Aufgrund der Ringbildung ist jedoch der Funktionalisierungsgrad durch Polyoxyethylierung kleiner als der Funktionalisierungsgrad durch Chlormethylierung. Aus der experimentell zugänglichen Hydroxylzahl läßt sich der prozentuale Anteil an Ringbildung bestimmen. Entsprechende Formeln zur Berechnung der Beladung M_{POE} sind bekannt[220)221)]. Als grobe Vereinfachung setzen die Autoren die Molmasse an gepfropftem POE, MM_{POE}, gleich der Molmasse der eingesetzten POE-Charge.

4.4.2. Darstellung durch anionische Pfropfcopolymerisation

Durch anionische Pfropfcopolymerisation von Ethylenoxid auf ein mit einem Tetraethylenglykol-Spacer modifiziertes PS/DVB-Harz, gelang W. Rapp[228] die Darstellung von PS-g-POE-Pfropfcopolymeren.

Eine cyclische Fixierung des POE wird vermieden und es werden hohe Beladungswerte an POE mit einer großen Zahl reaktiver Endgruppen erreicht.

Über ^{13}C-Relaxationszeitbestimmung wird eine hohe Kettenbeweglichkeit der Spacer und eine erhebliche Beweglichkeit der Endgruppen nachgewiesen. Die Pfropfcopolymere werden als Träger für Peptidsynthesen eingesetzt[221)229)].

Bei der Darstellung des PS-g-POE durch anionische Pfropfcopolymerisation von EO ist der Grad an Polyoxyethylierung des Harzes gleich dem ursprünglichen Funktionalisierungsgrad an Chlormethylgruppen. Aus der Elementaranalyse, der Gewichtszunahme und aus der Hydroxylzahl sind der mittlere Polymerisationsgrad n und der Funktionalisierungsgrad im Copolymer berechenbar.

In dieser Arbeit werden PS-g-POE-Pfropfcopolymere als Träger für Metallkomplexkatalysatoren verwendet und deren katalytische Eigenschaften untersucht.

Folgende Pfropfcopolymere dienten als Träger für Übergangsmetallkomplexe:

Tabelle 4: PS-g-POE-OH-Pfropfcopolymere

Pfropfcopolymer	Hydroxylzahl[c)]
$PS\text{-}g\text{-}POE_{1500}$[a)]	0,11
$PS\text{-}g\text{-}POE_{5000}$[b)]	0,152
$PS\text{-}g\text{-}POE_{6000}$[b)]	0,148
$PS\text{-}g\text{-}POE_{7000}$[b)]	0,12

a) durch Ethersynthese[222)]
b) durch anionische Pfropfcopolymerisation[228)]
c) OHZ in mmol OH/g Copolymer

4.4.3. Diskussion

Nach Modellvorstellungen ragen im gequollenen Zustand die fixierten linearen Polymerketten wie Tentakeln aus der vernetzten Trägermatrix heraus. Elektronenmikroskopische Aufnahmen belegen eine signifikante Veränderung der äußeren Oberfläche der Copolymere im Bezug auf die ansonsten glatte Oberfläche der PS/DVB-Perlen[228)].

In diesem Zusammenhang sind bereits bekannte Konformationsstudien von auf Kieselgel aufgepfropften POE-Ketten interessant. Zur Darstellung werden die Silanolgruppen der Kieselgelmatrix direkt mit den POE-Hydroxyendgruppen verestert[230)]. Die physikalischen Parameter, welche die Wechselwirkung zwischen Kette, Lösungsmittel und fester Oberfläche kontrollieren, sind die Temperatur, die Art des Lösungsmittels, die Beladung und die Kettenlänge.

Bei EPR- und NMR-Messungen wird ein Gleichgewicht zwischen einer schnellen und einer langsameren Bewegung der Monomereinheiten des gepfropften Polymers in Benzol beobachtet[231)].

Folglich ergibt sich ein Populationsverhältnis freier Endsegmente in Lösung zu an der Oberfläche adsorbierter bzw. über H-Brücken gebundener Segmente. Ist die Beladung niedrig, so nehmen die Ketten, selbst wenn sie sehr lang sind, die ebene Blattkonformation ein, da der Adsorptionsterm zur Kieselgeloberfläche überwiegt.

Erst bei hohem Beladungsgrad und hoher Segmentdichte an der Oberfläche breiten sich die Ketten in die Lösung aus, die enorme Wechselwirkung der Ketten untereinander wird bestimmend für die Konformation ('random coil'-Konformation). Kurze Oligomerketten ordnen sich, auch bei hoher Beladung, wie die Borsten einer Bürste an ('brush bristle'-Modell). Die Konformation ist also neben anderen Parametern von der Beladung abhängig. Solche Überlegungen sollten grundsätzlich auch auf PS-g-POE-Systeme übertragbar sein. Bei einer hydrophoben Styrolmatrix ist die Abstoßung zwischen hydrophilen und hydrophoben Teilbereichen als neuer Term zu berücksichtigen (Merrifield-Modell). Mit zunehmender Beladung der PS-Matrix an Peptideinheiten findet Merrifield[233)418)] ein Anwachsen der Teilchendurchmesser und ein Ansteigen des Quellvermögens der beladenen Matrix. Über Tritium-markierte Aminosäuren ist eine gleichmäßige Verteilung der Peptidsegmente über den gesamten Copolymerquerschnitt nachweisbar.

Selbst bei einer hohen Beladung an Peptideinheiten mit einem Gewichtsverhältnis Peptid/Harz = 4 : 1 wird keine räumliche Limitierung bezüglich der Möglichkeit zur Kupplung weiterer Peptideinheiten beobachtet. Durch Abstoßungskräfte wird demnach über eine Expansion des Systems genügend Platz für das Einnehmen der optimalen Konformation geschaffen. Das Merrifield-Modell unterscheidet sich demnach vom Tentakel-Modell. Wie jedoch die jeweils günstigste Konformation in Abhängigkeit vom Beladungsgrad aussieht, ist unbekannt.

Erste Anhaltspunkte liefern rasterelektronenmikrospkopische Aufnahmen. Untersuchungen von PS-g-POE_{1500} ergeben typische

Verklebungsstellen der Beads. Über analoge Verklebungsstellen wird bei auf poröses Glas aufgepfropftem PMMA berichtet[234]. Die Autoren führen diese Beobachtung auf starke Anziehungskräfte und auf Verwicklungen der gepfropften Ketten untereinander zurück. Bei niedriger Beladung bzw. bei kurzen Ketten überwiegen die Anziehungskräfte. Die gepfropften Ketten der einen Kugel sind mit den gepfropften Ketten der anderen mischbar[234]. Je höher nun aber der Polymerisationsgrad der gepfropften Einheiten, umso bestimmender sollte die Abstoßung der Ketten untereinander für die Konformation sein.

Tatsächlich findet man für höhere Beladungsgrade an POE für PS-g-POE-Teilchen keine Verklebungsstellen mehr. Weiterreichende Aussagen über die Abhängigkeit der POE-Konformation von der Beladung werden aus Relaxationszeitmessungen erwartet.

Interessante Ergebnisse erhalten A. Domb und Y. Avny[246] bei der anionischen Pfropfcopolymerisation von Propylensulfid auf vernetztes Polystyrol (2 % DVB, 200-400 mesh). Die Beladung an Polypropylensulfid (PPS) ist hoch und die Pfropfcopolymere enthalten bis zu 10 mmol S/g Copolymer.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß der Durchmesser der Pfropfcopolymer-Beads im Vergleich zu den PS/DVB-Perlen auf fast das Doppelte angewachsen ist. Die Pfropfcopolymere zeigen keine Veränderung der Morphologie der äußeren Kugeloberfläche und die Verteilung des gepfropften Polypropylensulfids ist über den gesamten Kugelquerschnitt konstant. Aufgrund der ausgeprägten Oberflächeneffekte beim PS-g-POE im Vergleich zum PS-g-PPS bleibt zu untersuchen, ob und in wieweit die PS-g-POE-Pfropfcopolymere einen Gradienten in der POE-Verteilung über den Kugelquerschnitt aufweisen.

Tentakel-Modell und Merrifield-Modell könnten in Einklang gebracht werden, wenn man beim PS-g-POE eine ausgeprägte

Oberflächenpfropfung ('surface grafting') annimmt und untersucht, ob ein Gradient in der POE-Verteilung über den Pfropfcopolymerquerschnitt nachzuweisen ist.

4.5. Kationische Pfropfung

Bei der kationischen Pfropfung gibt es die Möglichkeit, entweder kationisch polymerisierbare Monomere durch Pfropfcopolymerisation auf geeignete funktionelle Gruppen der Matrix aufzupolymerisieren, oder aber elektrophile Präpolymere mit der funktionalisierten Matrix umzusetzen.

4.5.1. Problematik der carbokationischen Polymerisation

Die kationische Polymerisation war lange Zeit ein kaum beachteter Zweig der makromolekularen Chemie und ist noch heute der komplexeste Typ aller Polyadditionen.

Die wirtschaftliche Bedeutung des ausschließlich kationisch polymerisierbaren Isobutylens und seiner Copolymere, wie zum Beispiel des Butylkautschuks, hat die kationische Polymerisationstechnik langsam immer mehr an Bedeutung zunehmen lassen.

Eine wissenschaftlich-technologische Revolution, wie sie von der stereospezifischen und "lebenden" Polymerisation ausging, ist aufgrund des auch heute noch ungenügenden Verständnisses kationischer Mechanismen nicht zu erwarten.

Im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation verläuft die kationische Polymerisation bereits bei tiefen Temperaturen mit hoher Geschwindigkeit ab, da die Start- und die Wachstumsreaktion nur geringe Aktivierungsenergie benötigen.

Obwohl schnelle Umsatzraten eigentlich erwünscht sind, führt die enorme Reaktivität der Makrokationen leicht zu Neben- oder Abbruchreaktionen. Geringste Spuren an Verunreinigungen stoppen die Polymerisation und verhindern das Erreichen hoher Polymerisationsgrade.

Aufgrund der außergewöhnlichen Reaktivität der Carbokationen spielt die Kettenübertragung zum Monomer bei der kationischen Technik eine besonders große Rolle. Die Kettenübertragung reduziert das erreichbare Molekulargewicht und verhindert die gezielte terminale Funktionalisierung der Makrokationen.

Meist kommt die Polymerisation bzw. das Kettenwachstum durch Kettenabbruch zum Erliegen, obwohl noch Monomer vorhanden ist.

Eine Reihe kaum quantitativ erfaßbarer Faktoren beeinflußt die Stabilität von Carbeniumionen und nimmt daher großen Einfluß auf den Verlauf der carbokationischen Polymerisation. Die relative Stabilität der Carbeniumionen hängt von sterischen und elektronischen Einflüssen der Monomerstruktur, von der Art des Lösungsmittels, von der Natur des Gegenions und von der Temperatur ab. Das erzeugte Kation muß ausreichend stabil und genügend reaktiv sein, um den Wachstumsschritt einleiten zu können.

Das Kettenwachstum muß kinetisch schneller erfolgen als Kettenübertragungen oder Abbruchreaktionen. Sterisch und elektronisch stabilisierend wirkende Effekte sind zum Beispiel verantwortlich für sehr gut kationisch polymerisierbare Verbindungen wie Isobutylen, N-Vinylcarbazol oder die Vinylether.

Carbokationische Polymerisationen können mit chemischen und physikalischen Methoden initiiert werden. Die chemische Auslösung der Polymerisation erfolgt mit Brønsted-Säuren,

mit Lewis-Säuren, mit stabilen Kationen und mit kationenbildenden Substanzen wie zum Beispiel Jod. Aktiv sind Lewis-Säuren, oder Friedel-Crafts-Säuren, wie $SnCl_4$, $BF_3 \cdot OEt_2$, BCl_3, $TiCl_4$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ und Aluminiumalkyle. Die Polymerisation erfolgt in der Regel schnell und führt im Gegensatz zur Verwendung von Protonsäuren zu höheren Molekulargewichten. Die besondere Aktivität der jeweiligen Lewis-Säure muß unter identischen experimentellen Voraussetzungen für jedes System getrennt optimiert werden. Für die Homopolymerisation von Isobutylen bei -78°C gilt folgende Aktivitätsskala der verschiedenen Lewis-Säuren[252]:

$$BF_3 > AlCl_3 > TiCl_4 > BCl_3 > SnCl_4$$

Je schwächer die Lewis-Säure, um so größer muß die minimale effektive Katalysatorkonzentration gewählt werden und um so kleiner ist das erreichbare Molekulargewicht.

Je geringer die Aktivität der Friedel-Crafts-Säure ist, um so milder und kontrollierbarer wirkt sie.

Die Lewis-Säure-Initiatoren wirken nicht katalytisch, denn sie werden während der Polymerisationsreaktion verbraucht oder werden Teil des Makromoleküls.

Die kationische Polymerisation ungesättigter Verbindungen wird fast ausschließlich in Lösung ausgeführt, da im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation, durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels in vielen Fällen eine wesentliche Erhöhung des Molekulargewichts erreicht wird. Mit zunehmender Polarität bzw. Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels tritt ein kationenstabilisierender Effekt ein und die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt zu.

Da man am günstigsten bei tiefen Temperaturen arbeitet, in einzelnen Fällen bis zu -180°C, um hohe Molekulargewichte zu erreichen, sind diesbezüglich gewisse Anforderungen an das Solvens zu stellen. Dieses darf bei den

Reaktionsbedingungen nicht ausfrieren und muß das Monomer, die Lewis-Säure und das gebildete Polymer gleichermaßen gut lösen. Als Lösungsmittel kommen halogenierte Kohlenwasserstoffe, Toluol, Chlorbenzol, CS_2 und flüssiges SO_2 in Frage.

Kationisch polymerisierbar sind im allgemeinen Olefine, Diolefine und Vinylverbindungen. Zu den kationisch polymerisierbaren cyclischen Monomeren, die unter Ringöffnung polymerisieren, zählen cyclische Ether wie Ethylenoxid oder THF, cyclische Amide (Lactame) und cyclische Ester (Lactone).

Polymerisationsauslösende Kationen werden aus Friedel-Crafts-Halogeniden und protonenabspaltenden Stoffen wie Wasser oder Alkohol gebildet:

$$BF_3 \quad + \quad H_2O \longrightarrow BF_3OH^- \quad + \quad H^+$$

Reinstes BF_3 kann die Polymerisation, zum Beispiel von Isobutylen, nicht starten. Bei Verwendung von Alkylhalogeniden ist der eigentliche Initiator ein Alkylkation. Die Lewis-Säure wirkt demnach nur als Coinitiator. Der Vorschlag zu dieser Nomenklaturänderung geht auf J. P. Kennedy[235)] zurück und soll im folgenden konsequent beibehalten werden, wenngleich andere Autoren[236)] die Notwendigkeit zur Umbenennung der Lewis-Säure in 'Coinitiator' bestreiten.

$$SnCl_4 \quad + \quad \cdot RCl \longrightarrow SnCl_5^- \quad + \quad R^+$$

Die eigentliche Initiierung erfolgt durch Addition des Kations an das π-System des Olefins, also durch Kationisierung des Monomers. Das Kettenwachstum ist ein schneller, exothermer, sich wiederholender Polyalkylierungsprozeß. Von diesem Prozeß hängen die Umsatzrate und das Molekulargewicht ab. Das Makrokation verliert seine Ladung durch Kettenübertragung oder durch Abbruchreaktion.

Bei der Kettenübertragung zum Beispiel durch ß-Eliminierung eines Protons, bleibt das Kettenwachstum im Mittel erhalten, d. h. die Polymerisationsrate bleibt gleich, nur das Molekulargewicht sinkt. Bei Abbruchreaktionen wird das Kettenwachstum irreversibel beendet, obwohl noch Monomer zugegen sein kann. Das Problem ungenügender Monomerumsätze läßt sich im allgemeinen durch vermehrte Coinitiatorzugabe lösen. Unter Polymerisationsbedingungen, bei denen die Kettenübertragung unterdrückt werden kann, ist ein gezieltes Einführen funktioneller Endgruppen durch kontrollierte Abbruchreaktion mit dem Gegenion oder durch Abfangen der Makrokationen mit geeigneten Nucleophilen möglich. Ein kationisch "lebendes" System ohne Abbruchreaktion und ohne Kettenübertragung ist bis heute nicht gefunden worden. Die Erzeugung langlebiger Makrokationen, die nicht zur Protonenabspaltung neigen, ist wichtig zur Darstellung von Block- und Pfropfcopolymeren.

In umfangreichen Übersichtsarbeiten von J. P. Kennedy und E. Maréchal[235)] und A. Gandini und H. Cheradame[236)] werden die komplexen Mechanismen kationisch polymerisierbarer Systeme diskutiert. Über Versuche, die einzelnen Elementarschritte der Polymerisation zu kontrollieren, berichtet J. P. Kennedy[243)].

Durch kontrollierte Kettenübertragung ist das Molekulargewicht steuerbar und eine enge Molekulargewichtsverteilung ist zu erreichen. Erfolgreiche Versuche, die Kettenübertragung zu kontrollieren, führten zur Entwicklung der 'Inifer'-Technik zur gezielten Darstellung endreaktiver Polymere (Telechele) durch J. P. Kennedy[241)] und zur Realisierung von Polymerisationsbedingungen für die "quasi-lebende" kationische Polymerisation[242)245)], bei der das Monomer nur durch das Kettenwachstum verbraucht wird. Durch kontrollierte Abbruchreaktion wird die gewünschte funktionelle Endgruppe eingeführt und der Polymerisationsgrad quasi eingestellt.

4.5.2. Carbokationische Pfropfcopolymerisation

Seit der Annahme von D. C. Pepper[237] im Jahre 1949, daß Alkylhalogenide in Gegenwart von Friedel-Crafts-Säuren die kationische Polymerisation von Olefinen auslösen sollten, wird versucht, die Initiatorwirkung von Carbokationen gezielt auszunutzen.

Es war nie eindeutig zu beweisen, daß Alkylkationen und nicht Spuren protogener Verunreinigungen als Initiator wirken.

Das Bild änderte sich grundlegend durch die Entdeckung von J. P. Kennedy[238], daß Alkylhalogenide in Gegenwart von Aluminiumalkylen eine kontrollierbare Initiatorwirkung besitzen. Mischt man nämlich das Monomer mit Et_3Al, Me_3Al oder Et_2AlCl, so wird auch in Gegenwart von Wasserspuren keine Polymerisation ausgelöst. Erst nach Zugabe des Alkylhalogenids erfolgt eine explosionsartig schnelle Polymerisation. Starke Lewis-Säuren wie $AlCl_3$ und $EtAlCl_2$ zeigen dagegen eine spontane, unkontrollierte Initiatorwirkung, da sie mit Spuren von Feuchtigkeit polymerisationsauslösende Protonen erzeugen. Aus tertiären Halogeniden und besonders aus Allyl- und Benzylchloriden lassen sich unter kontrollierten Bedingungen mit Lewis-Säuren wie Et_2AlCl, Et_3Al und BCl_3 relativ stabile Carbeniumionen erzeugen, welche die Olefinpolymerisation durch Kationisierung der Monomere starten. Die "Kopfgruppen" solcher Makromoleküle sind demnach bekannt und können gezielt eingeführt werden (tert.-Butyl, Allyl, Benzyl).

Polymere Alkylhalogenide, wie zum Beispiel Polyvinylchlorid (PVC) oder chlormethyliertes Polystyrol, sollten demnach ebenfalls, in Anwesenheit geeigneter Coinitiatoren, in der Lage sein, die Polymerisation kationisch polymerisierbarer Monomere zu initiieren ('grafting-from').

Auf diese Weise sind lösliche Pfropfcopolymere wie Poly-(Vinylchlorid-g-Styrol), PVC-g-PS, oder Poly(Vinylchlorid-g-Isobutylen), PVC-g-PIB[248], mit neuen Eigenschaftskombinationen darstellbar. J. P. Kennedy[235)239)] referiert die Möglichkeiten zur Synthese von Pfropfcopolymeren durch kationische Pfropfungsmethoden.

Die zwei möglichen Pfropfmechanismen bei der carbokationischen Pfropfcopolymerisation von Olefinen auf Halogeninitiatoren sind Gegenstand heftiger Diskussionen zwischen der amerikanischen Schule von J. P. Kennedy und der französischen Arbeitsgruppe um H. Cheradame und A. Gandini. Dabei favorisiert J. P. Kennedy[249)] einen 'grafting-from'-Mechanismus mit dem vorgebildeten Alkylkation als Initiator, während die französischen Autoren[250)] einen 'grafting-onto'-Mechanismus postulieren, bei dem die Lewis-Säure als Initiator wirkt und das vorgebildete Makrokation über einen Alkylierungsschritt mit der Pfropfgrundlage abreagiert.

Das Ausmaß der Pfropfcopolymerisation wird am besten durch die Pfropfausbeute und den Pfropfungsgrad angegeben. Die Pfropfausbeute GE ('grafting efficiency') in Prozent ist definiert als das Gewichtsverhältnis von gepfropftem Polymer W_g zu gebildetem Homopolymer W_h:

$$GE = 100 \cdot W_g/(W_g + W_h)$$

Der Pfropfungsgrad gibt die Menge des aufgepfropften Monomers, bezogen auf die totale Menge Substrat an.

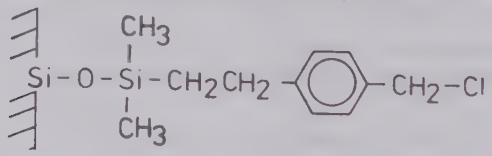
Die Pfropfausbeuten hängen entscheidend von den Reaktionsbedingungen, der Wahl des Coinitiators und des Lösungsmittels und häufig auch vom Monomerumsatz ab. Starke Lewis-Säuren wie $AlCl_3$, BF_3 oder $TiCl_4$ führen zu Abbaureaktionen am Polymergerüst und zu niedrigen Pfropfausbeuten durch vermehrte Bildung des entsprechenden Homopolymers. Niedere Temperaturen erhöhen die Pfropfausbeute und senken den

Pfropfungsgrad. Erhöhte Monomerkonzentration erhöht den Pfropfungsgrad.

Die 'grafting-from'-Technik ist auch auf heterogene Systeme übertragbar. Kationisierbare Gruppen auf Festkörperoberflächen initiieren die carbokationische Pfropfung von Olefinen.

Bei der Oberflächenpfropfung ('surface grafting') von Isobutylen, $i\text{-}C_4H_8$, auf PVC mit Et_2AlCl als Coinitiator finden J. P. Kennedy et al.[251] bei EDX-Messungen einen Gradienten im Chlorgehalt über das Pfropfcopolymer.

Durch chemische Modifizierung von Kieselgeloberflächen mit $Cl\text{-}Si(CH_3)_2CH_2CH_2C_6H_4CH_2Cl$ erhalten J. P. Kennedy und Mitarbeiter[240] das immobilisierte Benzylchlorid,



welches in Anwesenheit von Coinitiatoren wie Et_2AlCl die Polymerisation von Isobutylen oder Styrol startet. Durch carbokationische Pfropfcopolymerisation werden auf diese Weise spacermodifizierte Kieselgele erhalten. Kennedy setzt das mit Benzylgruppen modifizierte Kieselgel mit Et_2AlCl und $i\text{-}C_4H_8$ um und findet äußerst geringe Monomerumsätze und niedere Pfropfausbeuten. Die PIB-Absorptionen im Kieselgel sind sehr schwach[240]. Aufgrund der Unlöslichkeit der Matrix sind die gebildeten Homopolymere durch einfaches Herauswaschen mit geeigneten Lösungsmitteln zu entfernen. Im Sinne einer hohen Pfropfausbeute ist jedoch die Bildung von Homopolymeren prinzipiell unerwünscht.

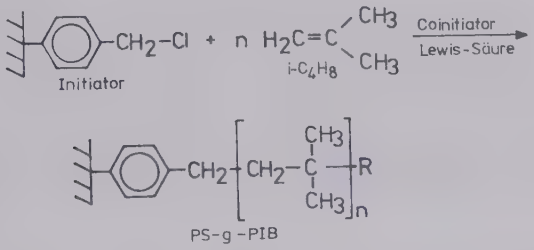
Bereits 1958 berichten G. Kockelbergh und G. Smets[244] über die Darstellung von Poly(Styrol-g-Isobutylen) ausgehend von löslichem, chlormethyliertem Polystyrol, $i\text{-}C_4H_8$ und $AlBr_3$

in CS_2 bei -70°C. Die Pfropfausbeuten waren aufgrund der massiven Homopolymerisation durch protogene Verunreinigungen nur gering.

In dieser Arbeit werden, ausgehend von einem chlormethylierten, vernetzten Polystyrol-Harz, PS/DVB-CH_2Cl, durch carbokationische Pfropfcopolymerisation von Isobutylen an das polymere Benzylchlorid die Poly(Styrol/DVB-g-Isobutylen)-Pfropfcopolymere, PS-g-PIB, dargestellt.

4.6. Darstellung der PS-g-PIB-Pfropfcopolymere

Die Polystyrol-g-Polyisobutylen-Pfropfcopolymere werden durch carbokationische Pfropfcopolymerisation von Isobutylen an die polymeren Benzylgruppen der PS/DVB-Matrix erhalten. Als feste Matrix diente ein mit 1 % DVB vernetztes Merrifield-Harz (200-400 mesh) der definierten Funktionalität von 1,28 meq Cl/g Harz bzw. 1,37 meq Cl/g Harz und einem Funktionalisierungsgrad von DF = 14,3 % bzw. DF = 15,4 % Ringsubstitution.



Die Versuche werden aufgrund der Empfindlichkeit der Makrokationen gegen Verunreinigungen unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer gereinigten Argon-Atmosphäre bei -10°C bis -70°C durchgeführt. Glasgeräte und Edukte werden entsprechend gereinigt.

Isobutylen ist ebensowenig durch Licht oder Wärme wie durch Radikale liefernde Initiatioren polymerisierbar und kann unbedenklich in gekühlten Kondensationsgefäßen über längere Zeit aufbewahrt werden. In ausreichendem Maß kann Isobutylen mit festen Trockenmitteln wie $CaCl_2$, Natrium- oder Kaliumhydroxid getrocknet werden.

Die in dem angesprochenen Temperaturbereich geeigneten Lösungsmittel sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Es werden nur Solventien verwendet, in denen die vernetzte PS-Matrix quillt.

Tabelle 5: Solventien für die kationische Polymerisation

Solvens	F_p (°C)	K_p^{760} (°C)	ε
CH_2Cl_2	- 95,1	40	9,1
$CHCl_3$	- 63,5	61,7	4,8
CCl_4	- 23	76,5	2,2
1,2-Dichlorethan	- 35,4	83,5	10,4
Chlorbenzol	- 45,6	132	5,7
Toluol	- 95	110,6	2,4

ε: Dielektrizitätskonstante bei 20°C nach J. P. Kennedy[235)]

Hochaktive Lewis-Säuren wie BF_3, $AlCl_3$ oder $TiCl_4$ führen zu Abbaureaktionen am Polymergerüst. Sie sind wegen der nahezu 100 %igen Homopolymerbildung, die innerhalb weniger Sekunden bereits abgeschlossen ist, als Coinitiatoren für die carbokationische Pfropfcopolymerisation ungeeignet.

Zur Darstellung der PS-g-PIB-Pfropfcopolymere wurden Aluminiumalkyle, BCl_3 und $SnCl_4$ als Coinitiatoren eingesetzt und auf ihre Eignung bezüglich des erreichbaren Polymerisationsgrads im Copolymer untersucht. Das Trägerpolymer wird dazu in dem geeigneten Lösungsmittel gequollen, bei tiefer Temperatur mit dem entsprechenden Coinitiator 20 Minuten voraktiviert und mit der Menge an zuvor einkondensiertem Monomer

versetzt. Nach beendeter Reaktion läßt man langsam auftauen, saugt das Polymer auf einer Fritte ab und reinigt das Copolymer, indem man das gebildete Homopolymer am Soxhlet extrahiert.

Das PIB-Homopolymer ist löslich in chlorierten Kohlenwasserstoffen, in aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und wird gewöhnlich mit Cyclohexan oder Toluol aus dem unlöslichen Copolymer extrahiert und in Methanol ausgefällt. Der Monomerumsatz wird gravimetrisch bestimmt.

Qualitativ läßt sich die Beladung der Matrix an PIB leicht IR-spektroskopisch verfolgen, da die Lage der Absorptionen des PIB im Copolymer gleich ist wie die im Homopolymer. Die Methylgruppen des PIB ergeben charakteristische IR-Absorptionsbanden. In Verbindungen wie Isobutylen mit geminalen Methylgruppen ist die Absorption der symmetrischen Deformationsschwingung der CH_3-Gruppe intensiv und erscheint als Dublett bei 1390 und 1365 cm^{-1}.

Die Bande bei 1230 Wellenzahlen resultiert aus der Gerüstschwingung unter Beteiligung geminaler Methylgruppen und ist daher besonders intensiv und für diese Verbindungsklasse charakteristisch.

Weiteren Aufschluß bezüglich der Beladung erhält man aus der Gewichtszunahme und der Elementarzusammensetzung des beladenen Harzes.

Aussagen über die Konstitution des PIB im Pfropfcopolymer lassen sich aus NMR-Messungen treffen.

4.6.1. Aluminiumalkyle als Coinitiatoren

Von den Aluminiumalkylen wurden die Ethylderivate Et_3Al, Et_2AlCl und $EtAlCl_2$ auf ihre Coinitiator-Aktivität untersucht.

Aufgrund der in dieser Reihe steigenden Lewis-Acidität sind die Unterschiede in der Aktivität besonders stark ausgeprägt. Diese Unterschiede in der Reaktivität werden durch das Ausmaß an Homopolymerbildung und an Pfropfcopolymerbildung und durch das Auftreten unerwünschter Nebenreaktionen dokumentiert. Je milder das Aluminiumalkyl wirkt, um so größer ist die notwendige Coinitiatorkonzentration zu wählen, um eine Reaktion mit dem chlormethylierten Harz beobachten zu können. Erwünscht ist eine hohe Beladung der PS/DVB-Matrix an Polyisobutylen. Als qualitative Sonde für die Beladung an PIB dient die IR-Spektroskopie. Ein ungefähres Maß für den PIB-Gehalt ist einerseits die Zunahme starker PIB-Banden im Produktpolymer bei 2950, 1470, 1390, 1365 und 1230 cm^{-1} und andererseits die Abnahme der Absorption der CH_2Cl-Gruppe bei 1265 cm^{-1}.

Setzt man vernetztes, chlormethyliertes Polystyrol mit Coinitiator und i-C_4H_8 um, so ist die Beladung der PS-Matrix an PIB im System Harz/Et_2AlCl/i-C_4H_8/1,2-Dichlorethan/-30°C gleich Null. Es tritt keine Homopolymerisation des Monomers auf und man findet keine PIB-Absorptionen im Produktpolymer. Die IR-Spektren von Ausgangsharz und Produkt sind identisch. Die CH_2Cl-Absorptionsbande ist unverändert stark.

Verwendet man Et_3Al als Coinitiator, so wird ebenfalls weder das PIB-Homopolymer noch ein PS-g-PIB-Pfropfcopolymer gebildet. Es treten keine PIB-Banden im unlöslichen Polymer auf, es fehlt jedoch die Absorptionsbande der CH_2Cl-Gruppe.

Aus der Elementaranalyse errechnet sich eine Chlorsubstitution von rund 70 % bezogen auf den Ausgangschlorgehalt der chlormethylierten Matrix.

Ein wiederum völlig anderes Coinitiatorverhalten zeigt $EtAlCl_2$ als stärkste Lewis-Säure der untersuchten $Et_{3-n}AlCl_n$-Reihe. Versetzt man das im jeweiligen Lösungsmittel suspendierte Merrifield-Polymer mit $EtAlCl_2$, so verfärbt sich das

Harz schlagartig nach tief weinrot. Nach Zugabe von Isobutylen tritt Homopolymerisation des Monomers ein. Nach Aufarbeitung zeigt das erhaltene unlösliche Produkt neue starke IR-Absorptionen im Bereich der Aromaten-Gerüstschwingungen und eine zusätzliche starke Absorption bei 825 cm^{-1}. Im Produktpolymer finden sich darüberhinaus schwache PIB-Banden. Die CH_2Cl-Absorption ist nur noch schwach ausgeprägt und korreliert mit einer aus der Chloranalyse errechneten 87 %igen Chlorsubstitution.

Die experimentellen Daten der carbokationischen Pfropfcopolymerisation mit Aluminiumalkyl-Coinitiatoren sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Da das Ausmaß der Polybenzylvernetzung unbekannt ist, läßt sich der Polymerisationsgrad n an Monomereinheiten aus der Elementaranalyse nicht berechnen. Die aus der Chloranalyse zu errechnende Chlorsubstitution ist chemisch nicht eindeutig auf einen Reaktionstyp zurückzuführen, da die Benzylgruppen der Matrix entweder durch vernetzende Alkylierung oder durch Pfropfcopolymerisation mit Isobutylen abreagieren können.

In n-Hexan quillt die PS-Matrix nicht und es tritt mit $EtAlCl_2$ als Coinitiator weder eine Polybenzylvernetzung noch eine Pfropfcopolymerisation mit $i\text{-}C_4H_8$ auf.

Tabelle 6: Das System PS/DVB-CH_2Cl/$Et_{3-n}AlCl_n$/i-C_4H_8 bzw. PS/DVB-CH_2Cl/BCl_3/i-C_4H_8

Polymer Nr.	CoI	[CoI]	Cl : CoI : i-C_4H_8	[i-C_4H_8]	Solvens 1 / 1	T (^oC)	IR-Banden PIB	IR-Banden CH_2Cl	Gewichts-zunahme	Cl_s %
1	Et_3Al	0,1	1 : 6 : 33	0,6	CH_2Cl_2	-40	-	-	—	69
2	Et_2AlCl	0,03	1 : 4 : 360	2,65	$ClCH_2CH_2Cl$	-30	-	+	—	—
3	$EtAlCl_2$	0,02	1 : 3 : 360	2,1	CH_2Cl_2/CCl_4	-70	+	-[a]	—	87
4[b]	$EtAlCl_2$	0,006	1 : 1 : 360	2,1	CH_2Cl_2/CCl_4	-70	+	-[a]	—	88
5	$EtAlCl_2$	0,008	1 : 1 : 360	2,65	n-Hexan	-70	-	+	—	—
6	BCl_3	0,03	1 : 5 : 360	2,65	CH_2Cl_2/CCl_4	-70	-	+	—	—
7[c]	BCl_3	0,06	1 : 8 : 360	4,0	CH_2Cl_2	-70	+	-	—	d)

a) Polybenzylvernetzung

b) Reihenfolge der Zugabe: Harz/i-C_4H_8/$EtAlCl_2$

c) Reihenfolge der Zugabe: Harz/i-C_4H_8/BCl_3

d) Keine Chlorsubstitution zu errechnen. Es treten Cl-Endgruppen auf.

[CoI] : Coinitiatorkonzentration in mol/l

[i-C_4H_8]: Monomerkonzentration in mol/l

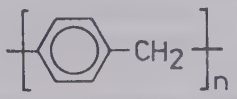
4.6.1.1. Diskussion

Bei Verwendung von Triethylaluminium als Coinitiator dürfte aufgrund der von J. P. Kennedy[253)] aufgestellten Abbruchmechanismen polymerer Benzylkationen die ursprünglich chlormethylierte Matrix mit Et_3Al reagiert haben und durch Hydridabstraktion desaktiviert worden sein. Das entsprechende Hydridanion entsteht durch ß-Eliminierung aus dem Ethylliganden des Coinitiators.

In Anwesenheit der starken Lewis-Säure $EtAlCl_2$ tritt eine zusätzliche Vernetzung der chlormethylierten Polystyrol-Matrix durch intra- und interpolymere Friedel-Crafts-Alkylierung mit dem polymeren Benzylchlorid auf.

Die experimentellen und spektroskopischen Befunde und der Vergleich mit den IR-Spektren der entsprechenden Polybenzyl-Homopolymere sprechen eindeutig für eine solche "Polybenzylvernetzung".

Setzt man Benzylchlorid mit starken Lewis-Säuren wie $AlCl_3$ oder $EtAlCl_2$ bei Temperaturen unter -100°C um, so verfärbt sich der Reaktionsansatz ebenfalls nach tiefrot und man erhält durch Polykondensation lineare Polybenzyle.



254)

Je aktiver der Friedel-Crafts-Katalysator, um so weniger Katalysator muß zugesetzt werden und um so größer sind die Ausbeuten an Polybenzyl. Polybenzyle sind mit Hilfe der IR-Spektroskopie zu identifizieren. Das Substitutionsmuster aromatischer Verbindungen ist, aufgrund der starken Absorptionen der 'out-of-plane' (oop)-Deformationsschwingungen der H-Atome des aromatischen Rings im Bereich von 600-900 cm^{-1}, bestimmbar. Je nach Anzahl der benachbarten H-Atome am aromatischen Ring erhält man ein eindeutiges Substitutionsmuster.

Monosubstituierte Aromaten wie Polystyrol zeigen zwei starke Banden in den Bereichen 730-770 cm^{-1} und 690-710 cm^{-1}. Charakteristisch für para-disubstituierte Aromaten ist eine intensive Absorption im Bereich von 800 bis 860 cm^{-1}. Bei makroporösen Polystyrolharzen mit einem hohen prozentualen Anteil an Divinylbenzol findet man diese IR-Absorptionsbande bei 820 cm^{-1}. Ebenfalls bei 820 Wellenzahlen liegt die Bande für para-disubstituierte Aromaten in gelartigen PS/DVB-Harzen mit einem hohen Funktionalisierungsgrad an Chlormethylgruppen.

Polybenzyle zeigen eine starke Bande bei 805 cm^{-1} [254] und eine schwächere bei 1100 cm^{-1} [255], neben starken Banden im Bereich der Aromaten-Gerüstschwingungen um 1600 cm^{-1}. Monosubstitution vom Benzyltyp wie in Polystyrol wird außerdem durch zwei Banden bei 1040 und 1070 cm^{-1} angezeigt.

Diese Zuordnung wird durch den Vergleich mit makroporösen Harzen gestützt. Die Banden bei 1040 und 1070 cm^{-1} treten nicht mehr auf, während die Polybenzylabsorptionen bei 1510, 1110, 1020 und 825 cm^{-1} zunehmen.

P-Dibenzylbenzol absorbiert bei 1023 cm^{-1} [256].

Die im System PS/DVB-CH_2Cl/$EtAlCl_2$/i-C_4H_8/CH_2Cl_2/CCl_4/-70°C auftretende intensive Absorptionsbande im Produktpolymer bei 825 cm^{-1} ist bezeichnend für eine hohe Konzentration an 1,4-disubstituierten Ringen des Polystyrols durch Polybenzylierung. Die IR-spektroskopischen Befunde sprechen eindeutig für eine Vernetzung der chlormethylierten Polystyrol-Matrix durch Kondensation nach Friedel-Crafts.

W. T. Ford[78] belegt die Sekundärvernetzung der Matrix über Chlormethylgruppen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie in Suspension.

Durch vergleichende Gegenüberstellung der IR-Spektren wird das unterschiedliche Coinitiatorverhalten der Ethylaluminiumchloride deutlich.

Abbildung 7 : IR-Spektren von PS/DVB-CH_2Cl/$Et_{3-n}AlCl_n$/ i-C_4H_8

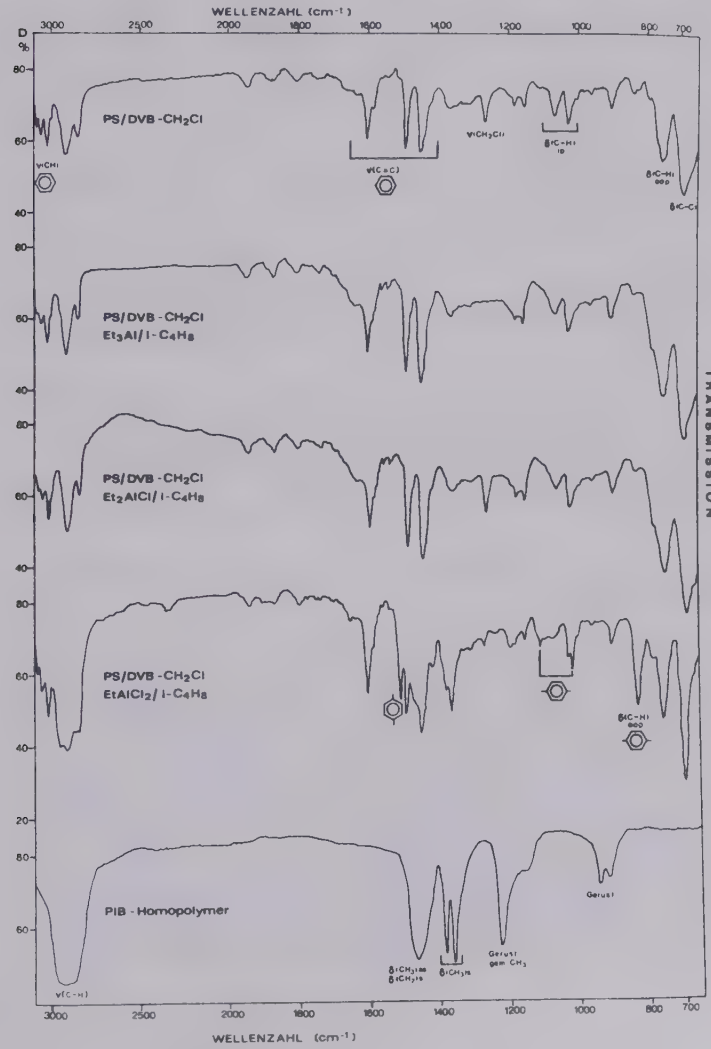


Tabelle 7: Zuordnung der IR-Absorptionsbanden in Abbildung 7

PS/DVB-CH_2Cl (cm^{-1})	Zuordnung	PIB (cm^{-1})	Zuordnung	Polybenzyl (cm^{-1})
3050	V(C-H)arom.	2960	V(C-H)	1510
1600		1470	$\delta(CH_2)s$	1110
1490	V(C=C)arom.		$\delta(CH_3)as$	1020
1450		1390	$\delta(CH_3)s$	825
1265	$V(CH_2Cl)$	1365	$\delta(CH_3)s$	
1070	δ(C-H)ip	1230	gem. CH_3	
1040	δ(C-H)ip			
750	δ(C-H)oop			
690	δ(C-C)arom.			

V : Streckschwingung
δ : Deformationsschwingung
ip: 'in-plane'
oop: 'out-of-plane'
s : symmetrisch
as : asymmetrisch

Aufgrund der vorliegenden experimentellen und spektroskopischen Ergebnisse sind die Ethylaluminiumchloride $Et_{3-n}AlCl_n$ als Coinitiatoren zur gezielten Darstellung der PS-g-PIB-Pfropfcopolymere ungeeignet.

Mit Et_2AlCl ist keine Reaktion mit der chlormethylierten Matrix zu beobachten.

Bei der Verwendung von Et_3Al erfolgt eine nucleophile Substitution des Halogens der Chlormethylgruppe durch Hydridanionen, die aus den Ethylliganden freigesetzt werden. Es bildet sich kein polymeres Benzylkation, welches zur Kationisierung des Monomers befähigt wäre. Mit $EtAlCl_2$ wird das polymere Benzylkation gebildet. Dieses kann Isobutylen kationisieren und es kommt zu einer allerdings schwachen Pfropfcopolymerbildung. Als vorherrschende Konkurrenzreaktion zur Pfropfcopolymerisation tritt eine Friedel-Crafts-Alkylierung des Polymergerüsts

durch Polybenzylierung ein. Die Ausbeute an PS-g-PIB und die Beladung der Matrix an PIB sind äußerst gering.

4.6.2. Bortrichlorid als Coinitiator

Modellexperimente führten zu der Entdeckung, daß die Olefinpolymerisation durch geeignete Benzyl- und Allylchloride in Anwesenheit von BCl_3 als Coinitiator initiiert werden kann[257].

Die Abbruchreaktion wird durch die Chlorierung der Makrokationen kontrolliert, so daß die gezielte Einführung der Cl-Endgruppe möglich sein sollte. Durch Nebenreaktion treten Polybenzyl-Oligomere auf. BF_3 und BBr_3 sind aufgrund ihrer zu starken bzw. zu schwachen Aktivität als Coinitiatoren ungeeignet und führen zu uneinheitlichen Endgruppen.

Es wurde versucht, die Coinitiatorwirkung von BCl_3 auf Benzylgruppen zur Pfropfcopolymerisation von i-C_4H_8 an das polymere Benzylchlorid im Merrifield-Harz auszunützen. Die experimentellen Daten sind in Tabelle 6 zusammen mit den Al-Coinitiatoren aufgeführt.

BCl_3 wirkt dabei milder als $EtAlCl_2$, denn es tritt laut IR-Spektrum keine Polybenzylvernetzung auf. Im System PS/DVB-CH_2Cl/i-C_4H_8/BCl_3/CH_2Cl_2/-70°C ist der Monomerumsatz sehr gering und man findet nur geringe Mengen an flüssigem PIB-Homopolymer. Der Angriff von BCl_3 auf das polymere Benzylchlorid wird durch die Abnahme der CH_2Cl-Absorption im Produktpolymer angezeigt, gleichzeitig treten schwache PIB-Banden auf. Ein nahezu unveränderter Chlorgehalt im Produktpolymer nach der Umsetzung spricht für das Auftreten von Chlorendgruppen. Eine neue starke IR-Absorption bei 1190 cm^{-1} im Produkt spricht für die Anwesenheit eines quartären Alkylchlorids als Endgruppe. Die Bildung eines polymeren Benzylkations und die Kationi-

sierung des Monomers ist mit BCl_3 demnach möglich. War bei der Verwendung von $EtAlCl_2$ als Coinitiator die Polybenzylvernetzung als Nebenreaktion vorherrschend, so dominiert beim Einsatz von BCl_3 als Lewis-Säure die Abbruchreaktion durch Chlorierung der Makrokationen. Die kinetisch schneller verlaufende Abbruchreaktion verhindert das Kettenwachstum bzw. die weitere Addition des Monomers und verhindert somit das Erreichen eines höheren Polymerisationsgrads und einer annehmbaren Beladung der Matrix an Polyisobutylen.

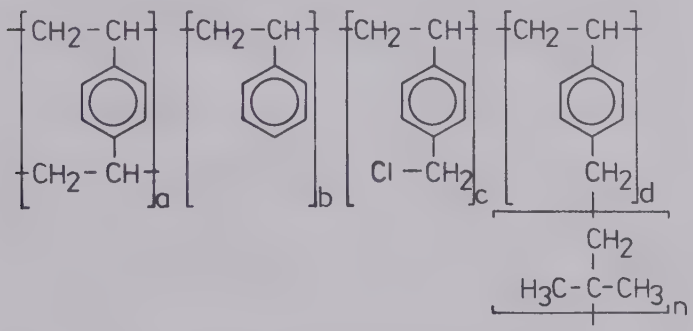
4.6.3. Zinntetrachlorid als Coinitiator

Die Aktivität von $SnCl_4$ ist, bezüglich der Polymerisation von Isobutylen bei -80°C, um den Faktor tausend kleiner als die der stärksten Lewis-Säuren BF_3 oder $AlCl_3$. Zinntetrachlorid ist demnach ein recht mild wirkendes Friedel-Crafts-Halogenid, welches als Coinitiator zur Pfropfcopolymerisation von Isobutylen an das chlormethylierte PS/DVB-Harz geeignet sein sollte. Da $SnCl_4$ leicht hydrolysiert und mit Spuren von Feuchtigkeit polymerisationsauslösende Protonen bildet, konkurriert die Homopolymerisation mit der Pfropfcopolymerisation. Bei allen Versuchen unter Verwendung von $SnCl_4$ als Coinitiator tritt Homopolymerbildung ein und die bisher erreichten Pfropfausbeuten liegen im allgemeinen unter 20 %.

Die Aktivität von $SnCl_4$, d. h. die gewählte Coinitiatorkonzentration, ist unter den experimentellen Bedingungen genügend groß, um nahezu quantitative Monomerumsätze zu erreichen. Die Beladung der Matrix an PIB läßt sich über die Temperatur, das Lösungsmittel und die Monomerkonzentration optimieren. Die molare Menge an Coinitiator soll grösser sein als die molare Menge an Chlormethylgruppen des Harzes, um eine möglichst quantitative Bildung polymerer Benzylkationen zu bewirken. Nach Aufarbeitung werden die erhaltenen PS-g-PIB-Pfropfcopolymere IR-spektroskopisch

untersucht. Die Intensitäten der PIB-Banden bzw. der CH_2Cl-Absorption des Pfropfcopolymers geben qualitative Hinweise auf die Beladung der PS/DVB-Matrix an PIB. Der Polymerisationsgrad n an gepfropften Monomereinheiten läßt sich aus der Gewichtszunahme und der Elementarzusammensetzung des beladenen Harzes errechnen, da mit $SnCl_4$ keine Polybenzylvernetzung als Nebenreaktion auftritt. Auch bei Harzen mit einem hohen Funktionalisierungsgrad an Chlormethylgruppen von 62,6 % Ringsubstitution, d. h. von acht Ringen sind fünf chlormethyliert, wurde mit $SnCl_4$ keine bzw. eine zu vernachlässigende Polybenzylvernetzung durch Friedel-Crafts-Alkylierung beobachtet.

Die dargestellten PS-g-PIB-Pfropfcopolymere weisen die folgende Zusammensetzung auf:



Für die mit 1 % DVB vernetzte Polystyrol-Matrix mit einem Funktionalisierungsgrad von 14,3 % RS bzw. 15,4 % RS gilt:

$$a + b = 0{,}857 \qquad c + d = o{,}143$$

bzw.

$$a + b = 0{,}846 \qquad c + d = 0{,}154$$

Unter Berücksichtigung der experimentell zu bestimmenden Gewichtszunahme ist aus der Chloranalyse die Chlorsubstitution Cl_s zugänglich und c und d werden errechnet.

Bei hohen Beladungswerten an PIB wird die Chloranalyse zu ungenau, da die gefundenden Chlorwerte innerhalb der Fehlergrenze für die Cl-Bestimmung liegen. In diesen Fällen wird die Chlorsubstitution zu 100 % gesetzt und der Funktionalisierungsgrad an Polyalkylierung mit Isobutylen ist, sofern keine Nebenreaktionen auftreten gleich dem Funktionalisierungsgrad an ursprünglich vorhandenen CH_2Cl-Gruppen. Unter der Voraussetzung, daß alle polymeren Benzylgruppen im Sinne einer Pfropfcopolymerisation mit $i\text{-}C_4H_8$ abreagieren, läßt sich der Polymerisationsgrad n abschätzen und daraus eine theoretische Gewichtszunahme und eine theoretische Elementarzusammensetzung berechnen. Die theoretischen Werte werden mit den gefundenen experimentellen Werten verglichen. Diese korrelieren nur dann, wenn eine einheitliche Reaktion vorliegt.

Die experimentellen Daten sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Nach den vorliegenden Ergebnissen ist mit PS/DVB-CH_2Cl als Initiator, $SnCl_4$ als Coinitiator und Isobutylen bei -70°C in CH_2Cl_2/CCl_4 ein PS-g-PIB-Spacerpolymer mit 90 Monomereinheiten, d. h. mit einem Molekulargewicht der gepfropften PIB-Einheit von 5000 (Polymer Nr. 13) darstellbar. Der Gewichtszunahmefaktor beträgt vier, d. h. ausgehend von 1 g Harz erhält man unter den angegebenen Bedingungen der kationischen Pfropfcopoylmerisation 5 g PS-g-PIB_{5000}.

Dieses Spacerpolymer wurde als polymerer Träger für Metallkomplexkatalysatoren verwendet.

Tabelle 8: Das System PS/DVB-$CH_2Cl/SnCl_4/i\text{-}C_4H_8$

Polymer Nr.	CoI	[CoI]	Cl : CoI :	$i\text{-}C_4H_8$	$[i\text{-}C_4H_8]$	Solvens 1 / 1	T (^oC)	IR-Banden PIB	IR-Banden CH_2Cl
8	$SnCl_4$	0,02	1 : 2 :	180	1,76	CH_2Cl_2	-40	++	+
9	$SnCl_4$	0,02	1 : 2 :	360	2,65	CH_2Cl_2	-40	++	-
10	$SnCl_4$	0,02	1 : 2 :	180	1,76	Toluol	-40	++	-
11	$SnCl_4$	0,03	1 : 4 :	360	2,65	CH_2Cl_2/Toluol	-40	++	-
12	$SnCl_4$	0,03	1 : 4 :	360	2,65	CH_2Cl_2/Toluol	-70	++	-
13	$SnCl_4$	0,02	1 : 2 :	360	2,65	CH_2Cl_2/CCl_4	-70	++	-
14	$SnCl_4$	0,03	1 : 5 :	360	2,1	CH_2Cl_2/CCl_4	-70	++	-
15	$SnCl_4$	0,03	1 : 4 :	360	2,1	CH_2Cl_2/PhCl	-60	++	-
16	$SnCl_4$	0,03	1 : 4 :	360	2,65	PhCl	-40	+	-
17	$SnCl_4$	0,03	1 : 4 :	360	2,65	$ClCH_2CH_2Cl$	-30	-	+
18[b]	$SnCl_4$	0,06	1 : 3 :	180	4,2	CH_2Cl_2/CCl_4	-70	+	+
19[b)d]	$SnCl_4$	a)	1 : 3 :	90	a)	a)	-70	+	+
20[c]	$SnCl_4$	0,013	1[c] : 2 :	265	2,1	CH_2Cl_2/CCl_4	-70	+	-[c]

a) Massepolymerisation (ohne Solvens)

b) LEWATIT: PS/DVB-CH_2Cl, 4,52 mmol Cl/g Harz, DF = 62,6 % RS

c) Styrylpolymer: PS/DVB-$CH{=}CH_2$, 0,8 mmol -$CH{=}CH_2$/g Harz, DF = 8,5 % RS

d) Reihenfolge der Zugabe LEWATIT/$i\text{-}C_4H_8/SnCl_4$

Tabelle 8: Das System PS/DVB-CH_2Cl/$SnCl_4$/i-C_4H_8 (Fortsetzung)

Polymer Nr.	IW	G_{PIB}	C %	H %	Cl %	n	GE %	Cl_s %	c %	d %
8	435	303 (308)	85,41 (87,93)	12,09 (9,57)	2,49 (2,49)	30	3,8	21	11,3	3,0
9	655	396 (407)	87,27 (89,15)	12,20 (10,22)	0,58 (0,62)	10	2,8	80	3,1	12,3
10	538	350 (388)	90,43 (89,92)	9,24 (10,08)	0,33 (0,00)	7	3,8	100	-	15,4
11	1174	540 (644)	88,30 (88,22)	11,69 (11,77)	0,00 (0,00)	20	4,1	100	-	15,4
12	1155	536 (731)	87,45 (87,63)	12,15 (12,36)	0,39 (0,00)	30	4,8	100	-	15,4
13	3961	798 (890)	86,72 (86,50)	13,38 (13,50)	0,00 (0,00)	90	16,2	100	-	15,4
14	2333	700 (845)	86,28 (86,84)	13,40 (13,16)	0,32 (0,00)	60	14,1	100	-	15,4
15	1100	524 (540)	86,01 (87,16)	12,26 (11,18)	1,72 (1,65)	60	4,6	26	11,4	4,0
18[b]	—	—	82,06 (82,22)	8,53 (9,34)	8,57 (8,43)	3	-	47	33,4	29,2
19[b]	—	—	85,85 (84,70)	9,08 (10,77)	4,74 (4,53)	3	-	71	18,5	44,1
20[c]	540	350 (595)	88,22 (88,51)	11,60 (11,48)	0,18 (0,00)	30	1,0	c)	-	8,5

CoI : Coinitiator [CoI] : Coinitiatorkonzentration in mol/l

IW : Gewichtszunahme in mg PIB/g Harz ('increase in weight')

G_{PIB} : Gehalt des Copolymers an PIB in mg PIB/g Copolymer

GE : Pfropfausbeute ('grafting efficiency')

Cl_s : Chlorsubstitution

n : mittlerer Polymerisationsgrad

c,d : Funktionalisierung

4.7. Analytik des Pfropfcopolymers PS-g-PIB_{5000}

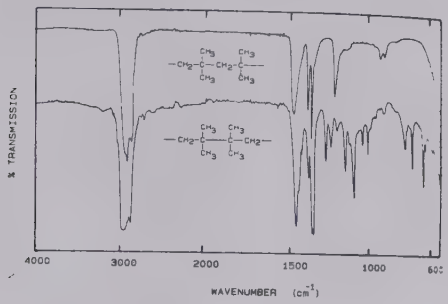
Analysen der PS-g-PIB-Pfropfcopolymere mit Hilfe spektroskopischer Methoden sollen Aufschluß über die Konstitution der PIB-Ketten im Pfropfcopolymer geben.

Aussagen über die chemische Struktur von Homopolymeren und Copolymeren erhält man über die Bestimmung der Verknüpfung der Monomerbausteine und über die Bestimmung der Art der auftretenden Endgruppen.

Ändert sich die Struktur der Grundbausteine beim Übergang vom Monomer zum Polymer nicht, so kann die Struktur des Polymers aus der Struktur des entsprechenden Monomers hergeleitet werden. Treten jedoch Isomerisierungen des Monomers vor bzw. während der Verknüpfung mit der Polymerkette auf, so kommt es zu "falschen" Verknüpfungen der Grundbausteine. Es ist zum Beispiel bei der Polymerisation von Vinylverbindungen damit zu rechnen, daß neben Kopf/Schwanz (H-T)-Verknüpfungen auch Kopf/Kopf (H-H)- oder Schwanz/Schwanz-Strukturen gebildet werden. Die Art der Verknüpfung der Monomerbausteine kann durch Infrarot- und Kernresonanzspektroskopie ermittelt werden. Zur Bestimmung geringer Anteile "falscher" Strukturen sind die physikalischen Verfahren häufig jedoch nicht empfindlich genug und man hat die Möglichkeit auf chemische Methoden auszuweichen.

Um vergleichende Aussagen über die PIB-Konstitution im Pfropfcopolymer anstellen zu können, sollte zunächst die Konstitution des PIB-Homopolymers ermittelt werden. O. Vogl[258] synthetisiert lösliches (H-H)-Polyisobutylen und vergleicht dieses mit (H-T)-PIB gleichen Molekulargewichts. Die signifikanten Unterschiede in den IR- und NMR-Spektren von (H-H)-PIB einerseits und (H-T)-PIB andererseits werden diskutiert. Zur Bestimmung der PIB-Konstitution im Pfropfcopoylmer mit der größten Zahl n an Monomereinheiten wurde das PS-g-PIB_{5000} IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Resultate wurden mit den Ergebnissen von O. Vogl verglichen.

Abbildung 8 : IR-Spektren von (H-H)- und (H-T)-PIB und von PS-g-PIB_{5000}



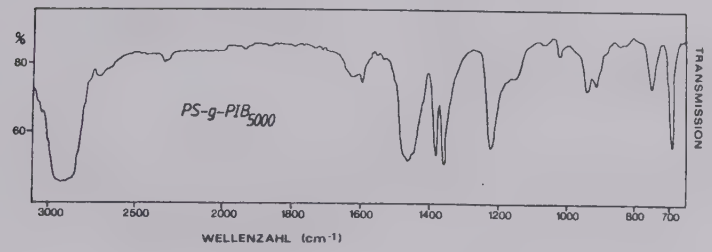


Tabelle 9: Zuordnung der IR-Absorptionsbanden in Abbildung 8

(H-H)-PIB (cm^{-1}) a)	(H-T)-PIB (cm^{-1}) a)	PS-g-PIB_{5000} (cm^{-1})	Zuordnung
2962	2960	2960	ν(C-H)
1450	1470	1470	$\delta(CH_2)$s
			$\delta(CH_3)$as
1395	——	——	$\delta(CH_2)$as
1375	1392	1390	$\delta(CH_3)$s
1365	1368	1365	$\delta(CH_3)$s
1289	——	——	gem. CH_3
1256	——	——	gem. CH_3
——	1230	1230	gem. CH_3
1170	——	——	Gerüst
1120	——	——	Gerüst
——	——	750	δ(C-H)oop
——	——	690	δ(C-C)

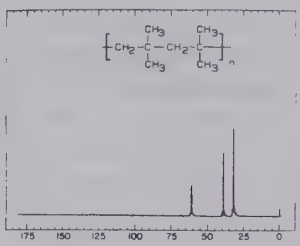
a) nach M. Malanga und O. Vogl[258]

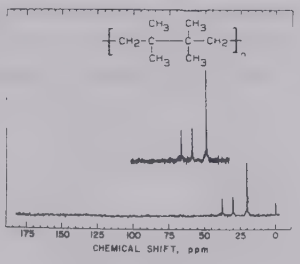
Charakteristische Unterschiede werden zwischen dem bandenarmen IR-Spektrum des (H-T)-Polyisobutylens und dem bandenreichen Spektrum des (H-H)-PIB deutlich. Die PIB-Banden bei Kopf/Schwanz-Verknüpfung der Monomereinheiten treten ebenfalls beim PS-g-PIB_{5000} auf.

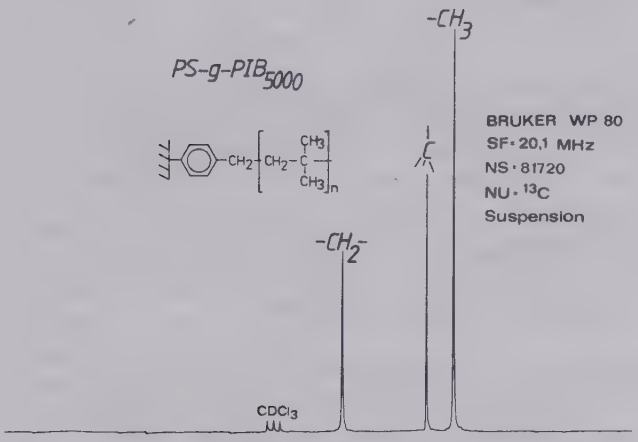
Zusätzliche Banden im Pfropfcopolymer bei 750 und 690 cm^{-1} sind den Absorptionen des Polystyrolgerüsts zuzuordnen.

Der Spektrenvergleich ergibt eindeutig, daß im PS-g-PIB_{5000} eine Kopf/Schwanz-Struktur der Isobutyleneinheiten realisiert wird. Dieser Befund wird durch Vergleich der NMR-Spektren bestätigt.

Abbildung 9 : ^{13}C-NMR-Spektren von (H-H) und (H-T)-PIB und von PS-g-PIB$_{5000}$







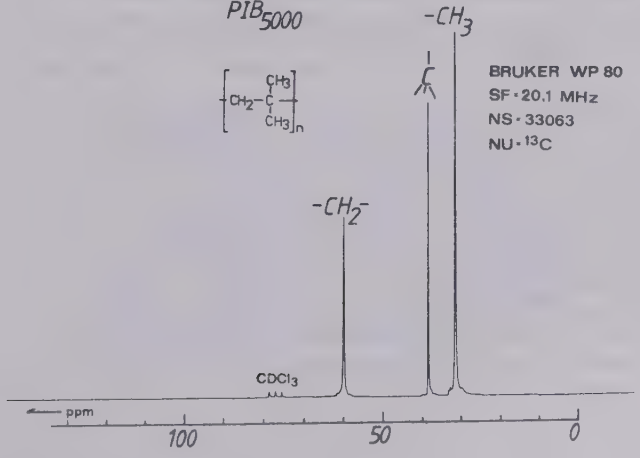


Tabelle 10: Zuordnung der ^{13}C-Resonanzen in Abbildung 9

δ ppm	(H-H)-PIB a)	(H-T)-PIB a)	PIB_{5000}	PS-g-PIB_{5000} b)
$-CH_3$	21,7	31,6	31,4	31,3
$-CH_2-$	31,4	60,0	59,6	59,6
$-\overset{\vert}{C}-$	38,8	38,5	38,2	38,2

a) nach M. Malanga und O. Vogl[258)]

b) Messung in $CDCl_3$-Suspension

δ: Chemische Verschiebung

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der PS-g-PIB-Pfropfcopolymere ist aufgrund der Unlöslichkeit des Polystyrolgerüsts neben Festkörpermethoden wie der (CPMAS)-NMR-Spektroskopie nur in Suspension möglich. Gelpolymere ergeben hochaufgelöste ^{13}C-NMR-Spektren, wenn sie in geeigneten Lösungsmitteln gequollen werden. Im besten Fall sind die Linienbreiten nur unwesentlich größer als die in den Spektren der analogen löslichen Polymere.

Die ^{13}C-NMR-Spektren der PIB-Homopolymere in Lösung und des PS-g-PIB-Pfropfcopolymers in Suspension zeigen scharfe Resonanzen mit schmalen Linienbreiten. Die einzelnen Werte für die chemische Verschiebung der ^{13}C-Resonanzen können leicht zugeordnet werden.

Die geringe Linienbreite der PIB-Signale im PS-g-PIB_{5000} spricht für eine hohe Beweglichkeit und für verhältnismäßig lange Relaxationszeiten der PIB-Spacer. Die ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 dienen als Maß für die Mobilität der verschiedenen C-Atome der Polymerseitenkette durch Rotationsdiffusion, da in gelartigen Pfropfcopolymeren die ^{13}C-Kerne vorwiegend über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit den direkt gebundenen ^{1}H-Kernen relaxieren. Je länger die Relaxationszeiten T_1 sind, um so

größer ist die Molekülbeweglichkeit und um so geringer sind die Linienbreiten der entsprechenden Signale. Die ^{13}C-NMR-Spektroskopie in Suspension kann auch zur Identifizierung funktioneller Gruppen im vernetzten Polystyrol-Harz eingesetzt werden[262]. ^{13}C-NMR-Linienbreiten und T_1-Werte sind geeignete Indikatoren für die Solvatation funktioneller Gruppen und von Polymerseitenketten im vernetzten Polystyrolgerüst. Die Linienbreiten korrelieren qualitativ mit den Quellfaktoren, d. h. je größer die Quellung des Harzes, um so stärker sind die Polymer-Solvens-Wechselwirkungen und um so enger sind die Linienbreiten. Es ist leicht einzusehen, daß mit zunehmender Vernetzung die Linienbreiten größer, die T_1-Werte kleiner werden und die Mobilität abnimmt. Diese Erkenntnisse bilden die Grundlage bei der Entwicklung von Spacerpolymeren zur Immobilisierung von Katalysatoren.

Man findet für Toluol innerhalb der PS/DVB-Perlen und für Toluol außerhalb der Beads im ^{13}C-NMR-Spektrum zwei getrennte Resonanzen für jedes C-Atom von Toluol[313]. Die Relaxationszeiten T_1 des Quellungsmittels sind außerhalb des Gels größer als im Innern des Harzes. Es ergibt sich nach W. T. Ford[313] eine um den Faktor 50 behinderte Diffusion des Solvens in der PS/DVB-Matrix.

Bei polymergebundenen Katalysatoren ist die Diffusion der Reaktanden im Polymerteilchen der am meisten limitierende Faktor bezüglich der erreichbaren Reaktionsgeschwindigkeiten. Eine möglichst große Rotationsdiffusion des Polymers und eine große Translationsdiffusion kleiner Moleküle im Gel bewirken gleichzeitig den schnellen Transport von Lösungsmittel- und Substratmolekülen in das Polymerteilchen und den schnellen Transport von Produktmolekülen aus dem Harz. Über Polymerseitenketten immobilisierte Katalysatoren sollten demnach eine hohe Flexibilität besitzen.

Beim Vergleich der ^{13}C-NMR-Spektren der löslichen PIB-Proben unterschiedlicher Konstitution mit dem vernetzten Pfropfcopolymer fällt auf, daß die Resonanz des quartären C-Atoms jeweils konstant bleibt, während im Fall des (H-H)-PIB die Resonanzen sowohl des Methyl- als auch des Methylen-C-Atoms im Vergleich zum (H-T)-PIB zu hohem Feld verschoben sind. Die ^{13}C-Resonanzen der PIB-Seitenkette im Pfropfcopolymer stimmen mit denen des löslichen (H-T)-PIB überein. Dieser Befund belegt eine Kopf/Schwanz-Verknüpfung der Monomereinheiten im PS-g-PIB-Pfropfcopolymer.

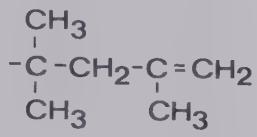
Interessant ist der Wechsel der Lage des Methylen-C-Signals relativ zu der des quartären C-Atoms bei Veränderung der PIB-Konstitution.

Im Kopf/Kopf-PIB ist die Resonanz des Methylen-C-Atoms bei 31,4 ppm bezüglich der des quartären C-Atoms bei 38,8 ppm zu hohem Feld verschoben, während im Kopf-Schwanz-PIB die Methylen-Resonanz bei 60,0 ppm bezüglich der des quartären C-Atoms tieffeldverschoben liegt.

Resonanzen von Endgruppen werden in den ^{13}C-NMR-Spektren der PIB-Homopolymere und des PS-g-PIB$_{5000}$ bei einer Meßfrequenz von 20,1 MHz nicht gefunden. Die Kenntnis der Endgruppen in Polymeren, die durch kationische Polymerisation dargestellt wurden, gibt Aufschluß über die Struktur des Polymers und über den Mechanismus der Abbruchreaktion. Ist die Polymerkonstitution bekannt und liegen einheitliche Endgruppen vor, so erlaubt die quantitative Bestimmung Rückschlüsse auf das Molekulargewicht. Oftmals lassen sich Polymere mit funktionellen Endgruppen über polymeranaloge Umsetzungen weiter funktionalisieren.

Zur Bestimmung der Endgruppen in löslichem Polyisobutylen werden vorwiegend IR- und NMR-spektroskopische Methoden herangezogen. Aus den Infrarotspektren[259),260)] verschie-

dener löslicher Polyisobutylene ist zu entnehmen, daß hauptsächlich folgende Endgruppe von Vinylidentyp auftritt:



Was die olefinischen Endgruppen betrifft, so werden durch Isomerisierung und Umlagerung neben terminalen Vinylidengruppen auch trisubstituierte Olefine und interne Vinylidengruppen gebildet und mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nachgewiesen[261].

Eine Kopf/Kopf-Monomerverknüpfung muß als Abbruchreaktion mitberücksichtigt werden. Die unterschiedlichen olefinischen Endgruppen werden sämtlich durch Abspaltung eines Protons aus dem Makrokation gebildet (Kettenübertragung). Welche Endgruppe vorwiegend gebildet wird, hängt natürlich entscheidend von den Reaktionsbedingungen und von dem verwendeten aktiven Initiator ab.

Bei Verwendung starker Lewis-Säuren als Polymerisationskatalysatoren wie BF_3, $AlCl_3$ und $TiCl_4$ treten vorwiegend olefinische Vinyliden-Endgruppen auf. Daneben werden durch Methidverschiebung trisubstituierte olefinische Endgruppen nachgewiesen[261].

Mit Alkylaluminiumderivaten als Coinitiatoren findet die Abbruchreaktion des Makrokations mit dem Gegenion der Lewis-Säure statt, d. h. Me_3Al bzw. Et_3Al reagieren durch Methid- bzw. Hydrid-Übertragung mit dem wachsenden Kation und es entstehen gesättigte Endgruppen[253]. Diese sterilen bzw. inerten Endgruppen sind nicht weiter funktionalisierbar.

Mit BCl_3 als Friedel-Crafts-Halogenid werden Polyisobutylene mit Cl-Endgruppen gebildet[253].

Interessant ist die Frage, ob und in wieweit sich Endgruppen auch in vernetzten Pfropfcopolymeren nachweisen lassen. Zum Nachweis und zur Bestimmung von Endgruppen müssen spezifische und sehr genaue analytische Methoden angewandt werden, da die zu erfassende Gruppierung nur einen kleinen Bruchteil von weniger als 1 % des Makromoleküls ausmacht. Ein weiterer erschwerender Faktor bei der Analytik ist die Unlöslichkeit der vernetzten Matrix.

Aus IR-spektroskopischen Untersuchungen konnten für das PS-g-PIB_{5000} keine verläßlichen Angaben über die Art der auftretenden Endgruppen gemacht werden. Jedoch gelang mit Hilfe der ^{13}C-NMR-Spektroskopie in Suspension bei einer Meßfrequenz von 100,6 MHz der Nachweis von Vinyliden-Endgruppen im PS-g-PIB_{5000}. Die Zuordnung der Resonanzen erfolgt einerseits aus dem Vergleich mit vernetztem Polystyrol[262)] und andererseits aus dem Vergleich mit niedermolekularen Modellverbindungen nach H.-O. Kalinowski et al.[263)].

Abbildung 10: ^{13}C-NMR-Spektrum von PS-g-PIB_{5000}

Tabelle 11: Zuordnung der ^{13}C-Resonanzen in Abbildung 10

δ ppm	C-1	C-3,5,2,6	C-4	C-7,7'	$-CH_2-$	C-8	C-9	C-10	C-11
gef.	145,5	127,9	125,6	40,4	40-45	59,6	38,2	31,3	57,0
Modell	144,7	125,2	125,5	40,4	40-45	60,0	38,5	31,6	56,0
	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-x	C-y	C-z
gef.	36,2	29,5	53,7	143,7	25,8	114,4	32,5	30,0	29,1
Modell	32,4	29,4	53,0	141,8	24,2	111,3	—	—	—

Modellverbindung		Zuordnung
PS/DVB	262)	C-1 bis C-7
(H-T)-PIB	258)	C-8 bis C-10
$+CH_2+$	263)	C-11
$C_2H_5-C(CH_3)_2-C_2H_5$	263)	C-12
$(CH_2=CH)-CH_2+$	263)	C-13 C-14
$i-C_4H_8$	263)	C-15 bis C-17

Aufgrund der unterschiedlichen Linienbreiten sind die Resonanzen des Polystyrolgerüsts von den scharfen Signalen der "löslichen" PIB-Seitenkette gut zu unterscheiden.

Die mit x, y und z bezeichneten Resonanzen konnten nicht schlüssig zugeordnet werden. Sie könnten auf eine tert.-Butyl-Endgruppe hindeuten.

Die hauptsächlich auftretende Endgruppe im PS-g-PIB_{5000} ist eindeutig olefinischer Natur vom Vinylidentyp. Aus der Chloranalyse und durch Vergleich der NMR-Spektren mit tert.-Butylchlorid als Modellsubstanz ergibt sich, daß Cl-Endgruppen gar nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße auftreten, bzw. nicht nachgewiesen werden konnten.

Die quantitative Bestimmung ungesättigter Endgruppen im Pfropfcopolymer wäre über eine Bromaddition denkbar. Der Bromgehalt im Copolymer ließe sich zum einen über die Elementaranalyse bestimmen. Zum anderen könnte man auf indirektem Wege die dem überschüssigen Brom entsprechende Menge Jod mit Thiosulfat zurücktitrieren (Jodzahl-Bestimmung). Der prozentuale Bromgehalt im Pfropfcopolymer ist natürlich sehr niedrig und liegt innerhalb der Fehlergrenze für die Halogenbestimmung. Die Jodzahlbestimmung nach dem bei ungesättigten Fettsäuren bewährten Verfahren[265] führt nur dann für das vernetzte Pfropfcopolymer zu quantitativen Aussagen, wenn gesichert ist, daß sämtliche olefinischen Gruppen zugänglich und durch Bromaddition erfaßbar sind. Rückschlüsse aus der Jodzahl JZ auf das Molekulargewicht des PIB im Pfropfcopolymer sind nicht zulässig, da zum einen nicht alle olefinischen Endgruppen erfaßt werden und da zum anderen gesättigte Endgruppen nicht quantitativ bestimmt werden können.

Aus der Jodzahlbestimmung nach dem Standardverfahren, das nicht für vernetzte Polymere optimiert ist, kann nur eine Aussage dahingehend getroffen werden, wieviel olefinische Endgruppen unter den angegebenen Bedingungen einer weiteren chemischen Umsetzung durch Bromaddition zugänglich sind. Restliche Styrylgruppen aus der Divinylkomponente werden je nach Zugänglichkeit miterfaßt. Die JZ kann demnach nur zu qualitativen Aussagen führen. Für vernetzte Systeme wird zur Bestimmung des Olefingehalts außer der Bromaddition die Umsetzung mit Jodchlorid beschrieben[295].

Aus der Gewichtszunahme und der Elementarzusammensetzung des PS-g-PIB-Pfropfcopolymers (Polymer Nr. 13) wurde ein Polymerisationsgrad n an Monomereinheiten von $n \approx 90$ errechnet. Dies entspricht einem mittleren Molekulargewicht von 5000. Nach den Richtlinien der IUPAC Kommission[264] wird die Molmasse in g/mol angegeben.

Um den errechneten Wert für das Molekulargewicht bzw. den Polymerisationsgrad des Spacers experimentell zu untermauern, gibt es prinzipiell drei Methoden. Zum einen besteht die Möglichkeit, aus der Endgruppenanalyse das Zahlenmittel des Molekulargewichts zu bestimmen. Dieses Verfahren wird bei anionisch gepfropften Polymerseitenketten angewandt. Beim PS-g-POE ergibt sich zum Beispiel aus der experimentell zugänglichen Hydroxylzahl OHZ[222] das POE-Molekulargewicht. Aus oben genannten Gründen ist der analoge Weg über die JZ für kationisch dargestellte Pfropfcopolymere ausgeschlossen.

Die zweite Möglichkeit folgt aus der bei der Solid-Phase-Peptidsynthese üblichen Strategie und besteht darin, das über geeignete Ankergruppen immobilisierte Spacerpolymer selektiv von der Trägermatrix abzuspalten und die Molmasse in Lösung zu bestimmen. Die Abspaltungsbedingungen sind dabei so schonend zu wählen, daß am Polymer keine Abbaureaktionen eintreten, die den Polymerisationsgrad verringern könnten.

Die dritte und einfachste Methode wird bei der radikalischen und kationischen Pfropfcopolymerisation angewendet, wenn aus den beiden erstgenannten Verfahren der Polymerisationsgrad nicht zugänglich ist. Dabei ist es üblich, das Molekulargewicht des bei der Pfropfcopolymerisation anfallenden Homopolymers nach den gängigen Methoden zur Molmassenbestimmung in Lösung zu ermitteln. Der daraus errechenbare Polymerisationsgrad des löslichen Homopolymers wird einfach dem Polymerisationsgrad im Pfropfcopolymer gleichgesetzt[240)266)].

Man muß postulieren, daß sich das Kettenwachstum bei der Homopolymerisation und der Pfropfcopolymerisation kinetisch kaum unterscheidet. Das bei der Darstellung des PS-g-PIB-Pfropfcopolymers gebildete PIB-Homopolymer wird vom

Pfropfcopolymer abgetrennt und durch Umfällen gereinigt. Man erhält eine kautschukelastische, leicht klebrige Masse. Durch Dampfdruckosmometrie wird das Zahlenmittel des Molekulargewichts $\bar{M}_n$ bestimmt. Die mittlere Molmasse des PIB-Homopolymers beträgt 4633 g/mol. Dies entspricht einem Polymerisationsgrad des Homopolymers von n = 83. Die gute Übereinstimmung mit dem für das Pfropfcopolymer errechneten Polymerisationsgrad von 90 Isobutyleneinheiten spricht für die kinetische Äquivalenz der Kettenwachstums- und Abbruchreaktion bzw. der Kettenübertragung von Homopolymerisation und Pfropfcopolymerisation.

Neben der Frage nach der Konstitution des PIB im Pfropfcopolymer, wie sie durch die Bestimmung der Art der Monomerverknüpfung, der Endgruppe und des Polymerisationsgrads ausführlich beantwortet wurde, wäre es interessant, Anhaltspunkte über die Konformation der Seitenketten bzw. über die Makrokonformation der Spacer zu erhalten. Elektronenmikroskopisch läßt sich zum Beispiel die Knäuelform der DNS nachweisen, obwohl die lokale Konformation die einer Doppelhelix ist[11]. Wie bereits diskutiert, werden aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen der PS-g-POE-Pfropfcopolymere ausgeprägte Oberflächeneffekte der beladenen PS/DVB-Matrix deutlich.

Aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen des PS-g-PIB_{5000} ergibt sich jedoch keine signifikante Veränderung der äußeren Oberfläche der Pfropfcopolymerkugeln im Vergleich zu den PS/DVB-Beads. Die Kugeloberfläche ist glatt und der Kugeldurchmesser ist trotz der hohen Beladung an PIB im Mittel nahezu konstant geblieben. Wenn es gelingt, Ultradünnschnitte von den Präparaten herzustellen, wäre über elektronenmikroskopische Aufnahmen ein Ein-

blick in die innere Oberfläche des Materials möglich. Auf das Merrifield-Modell zurückgreifend, welches die interpolymere Abstoßung zwischen lipophilem PS-Gerüst und hydrophilem Spacerpolymer postuliert und experimentell nachweist, kann man sagen, daß für Pfropfcopolymere aus lipophilem Rückgrat und lipophiler Seitenkette die interpolymere Abstoßung offensichtlich keine Rolle spielt. Vielmehr dürfte das Porenvolumen im Pfropfcopolymer durch den innigen Kontakt von Matrix und gepfropftem PIB kleiner geworden sein.

Die Quellporosität und die Permeabilität des Materials gehen unter Druck verloren. Eine Anwendung der rein lipophilen PS-g-PIB-Pfropfcopolymere als stationäre Phase für die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) war nicht möglich, da es nicht gelang, den Fluß der mobilen Phase unter Druck aufrechtzuerhalten.

Bezüglich des Mechanismus der carbokationischen Pfropfcopolymerisation ist zum einen ein 'grafting-from'-Mechanismus, bei dem das präformierte polymere Benzylkation das Monomer kationisiert, und zum anderen ein 'grafting-onto'-Mechanismus zu diskutieren, bei dem das wachsende Makrokation durch einen Alkylierungsschritt mit dem aromatischen Polystyrolgerüst abreagiert.

Aufgrund der IR- und NMR-spektroskopischen Befunde bei der Analytik des PS-g-PIB_{5000} ist eindeutig der 'grafting-from'-Mechanismus nach der Theorie von J. P. Kennedy[249] zu favorisieren. Bei einem reinen 'grafting-onto'-Mechanismus wie er von A. Gandini und H. Cheradame[250] postuliert wird, müßte der Anteil an 1,4-disubstituierten aromatischen Ringen größer und IR-spektroskopisch nachweisbar sein. Es dürften nur gesättigte und keine Vinyliden-Endgruppen auftreten, da beim 'grafting-onto'-Mechanismus das Makrokation durch elektrophile Alkylierung und nicht durch Abspaltung eines Protons seine Ladung verliert. Es dürfte keine Chlorsubstitution nachweisbar sein, d. h.

die Abnahme des Chlorgehalts und der CH_2Cl-Absorptionsbande müßten mit dem Gewichtszunahmefaktor korrelieren. All dies ist nicht der Fall. Der Chlorgehalt im Pfropfcopolymer ist nahezu Null, d. h. alle CH_2-Cl-Bindungen wurden bei der Umsetzung mit $SnCl_4$ als Coinitiator ionisiert. Mit Hilfe der ^{13}C-NMR-Spektroskopie wurden olefinische Endgruppen nachgeweisen. Die experimentellen Befunde sprechen für das Vorliegen eines 'grafting-from'-Mechanismus. Es läßt sich darüberhinaus durch ein Blindexperiment leicht beweisen, daß ein 'grafting-onto'-Mechanismus keine Rolle spielt. Dazu wird ein PS/DVB-Harz gleicher Korngröße, das nicht chlormethyliert ist, unter identischen experimentellen Bedingungen mit $SnCl_4$ und i-C_4H_8 umgesetzt. Entsprechend einem 'grafting-onto'-Mechanismus müßte die Alkylierung der Matrix nachweisbar sein. Nach Aufarbeitung und Abtrennung des Homopolymers findet man im IR-Spektrum des unlöslichen Produkts keine PIB-Banden. Das Ausgangsharz wird unverändert zurückgewonnen.

4.8. Ringöffnende kationische Pfropfcopolymerisation

Viele heterocyclische Verbindungen lassen sich unter bestimmten Bedingungen mit ionischen Initiatoren unter Ringöffnung polymerisieren, wobei lineare Makromoleküle entstehen. Die anionische ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid wurde bereits erwähnt.

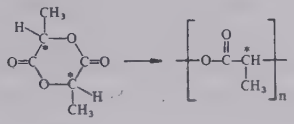
Zu den kationisch polymerisierbaren Ringen gehören cyclische Ether mit drei, vier und fünf Ringgliedern, cyclische Acetale wie Dioxolan und Trioxan, cyclische Ester (Lactone) und cyclische Amide (Lactame). Die ringöffnende Polymerisation wird unter ähnlichen Bedingungen und häufig auch mit denselben Initiatoren durchgeführt wie die ionische Polymerisation ungesättigter Monomere; sie ist daher ebenfalls empfindlich gegen reaktive Verunreinigungen.

Bei der kationischen Polymerisation heterocyclischer Monomere lassen sich nicht selten Reaktionsbedingungen einstellen, die zu "lebenden" Ketten führen. Nennenswerte Übertragungs- und Kettenabbruchreaktionen sind gegenüber dem Kettenwachstum aufgrund der höheren Aktivierungsenergie benachteiligt. Aufgrund der größeren Stabilität von Oxoniumionen gegenüber Carbeniumionen entstehen zum Beispiel bei der kationischen Polymerisation von THF[421] lebende Systeme. Die Reaktivität cyclischer Monomere hängt von der Art des Heteroatoms, seiner Bindungsstärke, Nucleophilie und Elektronegativität, von der Ringgröße bzw. Ringspannung und von sterischen Faktoren ab. Wirksame Initiatoren sind Lewis-Säuren, da sie als typische Elektronenmangelverbindungen mit den basischen Zentren der Heterocyclen leicht komplexieren können. Eine übersichtliche Zusammenstellung polymerisierbarer Heterocyclen in Abhängigkeit von der Ringgröße und der Art des Heteroatoms findet man bei A. D. Jenkins und A. Ledwith[422]. Der Mechanismus der kationischen ringöffnenden Polymerisation heterocyclischer Monomere wird von S. Penczek et al.[267] ausführlich diskutiert.

Besonders interessant erscheint die Möglichkeit zur Darstellung optisch aktiver Polymere durch ringöffnende Polymerisation. Aus L-Propylenoxid lassen sich optisch aktive L-Polypropylenoxide gewinnen. Gerade in jüngster Zeit werden in steigendem Maße chirale polymere Katalysatoren für asymmetrische Synthesen entwickelt[57)59)268]. Dabei werden in der Regel chirale Reagentien, chirale Substrate oder chirale Katalysatoren an achiralen polymeren Trägern immobilisiert. Grundsätzlich besteht jedoch auch die Möglichkeit, chirale lösliche Polymere und chirale Spacerpolymere als Träger einzusetzen.

Man unterscheidet synthetische Polymere mit asymmetrischen C-Atomen in der Hauptkette, wie zum Beispiel Polyaminosäuren, und synthetische Polymere mit chiralen Substituenten.

Durch ringöffnende kationische Polymerisation von L-(-)-Lactid, dem cyclischen Dilacton der Milchsäure, mit $SnCl_4$[269], Et_2Zn[270], Et_3Al[271], Zinnoctoat[272)273)], Zinkpulver[274] oder Zinkoxid[275] entstehen hochmolekulare, optisch aktive Polyester der Milchsäure mit Asymmetriezentren in der Hauptkette des Makromoleküls.
Es entsteht das hochkristalline, isotaktische Polymer Poly(S-Lactic Acid) (PLA).



276)

Als Initiatoren ungeeignet sind Oxoniumsalze und $AlCl_3$. Spektroskopische und chiroptische Methoden werden zur Charakterisierung der Polymere herangezogen.

In Lösung und unter milden Bedingungen mit $SnCl_4$ als Initiator sind PLA-Molmassen bis zu 4000 g/mol erreichbar. In der Schmelze bei hoher Temperatur mit Sn-octoat als Initiator liegen die Molekulargewichte um den Faktor 10-30 höher. Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung racemischer und optisch aktiver PLA-Proben wurden untersucht[277].

Das Monomer, L-(-)-Lactid, wird aus der L-(+)-Milchsäure, der Fleischmilchsäure, gewonnen. Die Konfiguration der asymmetrischen C-Atome des Monomers bleibt während der Polymerisation erhalten. Durch hydrolytische Spaltung sowohl des L-(-)-Lactids als auch des entsprechenden Polymers und durch Vergleich der Drehwerte der erhaltenen Milchsäuren kann man zeigen, daß während der Polymerisation keine Racemisierung eintritt, die Ringöffnung demnach in einer Acylspaltung besteht. Alle asymmetrischen C-Atome der Polymerkette haben dieselbe Konfiguration wie im Monomer.

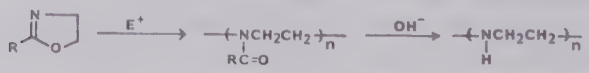
Aus der Dispersionskurve von Poly-L-Lactid ergeben sich Anzeichen für die Konformation einer Links-Helix von PLA in Lösung[278]. Dieser Befund wird von anderen Autoren kritisch kommentiert[279]. Optisch aktive Polyester und Polyamide werden von R. C. Schulz [280] referiert.

PLA ist biologisch abbaubar und biologisch verträglich, d. h. nicht toxisch und nicht cancerogen. Es wird in der Medizin zum Wundverschluß und zur Mikroverkapselung von Pharmaka verwendet und dient in der Orthopädie und plastischen Chirurgie als in vivo abbaubares Implantat[281]. In einem Übersichtsartikel stellen J. Kopeček und K. Ulbrich[282] eine breite Palette biologisch abbaubarer synthetischer Polymere vor.

Ein weiteres Makromolekül mit interessanten Eigenschaften, das durch ringöffnende, kationische Polymerisation heterocyclischer Monomere entsteht, ist das formal zum Poly(oxyethylen) isoelektronische Poly(iminoethylen) oder Poly(ethylenimin) (PEI).

Verzweigtes, käufliches Poly(ethylenimin) mit primären, sekundären und tertiären Aminogruppen im Makromolekül wird gewöhnlich durch ringöffnende Polymerisation von Ethylenimin (Aziridin) in Anwesenheit kationischer Initiatoren gewonnen.

Lineares PEI wird durch kationische, ringöffnende Polimerisation der 2-substituierten 2-Oxazoline und anschließende Hydrolyse erhalten[283].



R= H, Me, Et, Ph

Es ergibt sich ein Energiegewinn bei der Umwandlung des cyclischen Iminoethers in die Amidgruppierung (Isomerisierungspolymerisation). Die Synthese der 2-substituierten 2-Oxazoline wird beschrieben[284]. Weitere Methoden zur Darstellung linearer Aminopolymere werden referiert[285].

Die Polymerisation von 2-Methyl-2-oxazolin (2-MeOZO) wird durch Alkylierungsmittel wie Methyltosylat, Methyljodid und Benzylchlorid unter Angriff am Oxazolin-Stickstoff initiiert.

Poly(ethylenimin)-Derivate haben als synthetische Enzyme bzw. Hydrolysekatalysatoren in Anlehnung an die wasserlöslichen Polymere mit Imidazolresten Interesse erweckt[286]. Reaktive Träger auf der Basis von vernetztem PEI[287] dienen zur Immobilisierung von Enzymen[158] und pharmakologisch aktiver Substanzen[288].

Poly(N-Acylethylenimin) und Poly(Styrol-g-N-Acylethylenimin) mit der tertiären Säureamidfunktion, wie sie auch bei Polyvinylpyrrolidon auftritt, sollten zur Komplexbildung mit Übergangsmetallen befähigt sein.

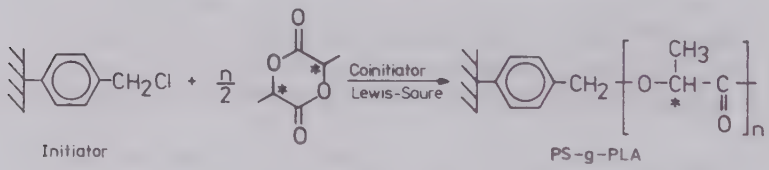
Aufgrund der dargelegten besonderen Eigenschaften von PLA einerseits und PEI andererseits, lag es nahe, mit Hilfe des Coinitiator/Initiator-Konzepts entsprechende Pfropfcopolymere, ausgehend von chlormethyliertem, vernetztem Polystyrol, durch ringöffnende, kationische Pfropfcopolymerisation der Monomere darzustellen.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die N-acylierten Poly(ethylenimin)-Derivate ebenfalls mit dem Synonym PEI bezeichnet.

Das Ziel war zum einen die Synthese von Pfropfcopolymeren mit optisch aktivem Spacer und zum andern die Synthese von Pfropfcopolymeren mit Seitenketten, die stark komplexierend auf Metalle wirken.

4.8.1. Darstellung der PS-g-PLA-Pfropfcopolymere

Die Polystyrol-g-Poly-L-Lactid-Pfropfcopolymere sollten nach dem Coinitiator/Initiator-Konzept in Anwesenheit von Lewis-Säuren dargestellt werden. Als Initiator diente ein mit 1 % DVB vernetztes, chlormethyliertes Polystyrolharz mit einem Funktionalisierungsgrad von DF = 14,3 % bzw. DF = 15,4 % Ringsubstitution.



Als Lewis-Säuren wurden $SnCl_4$, Et_3Al, Et_2AlCl, BF_3 und Et_2Zn auf ihre Coinitiatorwirkung bezüglich der gewünschten kationischen Pfropfcopolymerisation untersucht.

Die ringöffnende Polymerisation erfordert im allgemeinen Temperaturen im Bereich von 50°-100°C. Zur Pfropfcopolymerisation wird das optisch aktive Monomer in einem geeigneten Lösungsmittel in dem auch die Matrix quillt, meist Toluol oder Dioxan, gelöst, mit dem Harz und dem entsprechenden Coinitiator versetzt und bei der gewünschten Temperatur unter Schutzgas gerührt.

Nach beendeter Reaktion wird das unlösliche Polymer abgesaugt und das gebildete Homopolymer am Soxhlet mit $CHCl_3$ extrahiert und in Methanol ausgefällt.

Als qualitative Sonde für die Beladung des Harzes an PLA dient die Intensität der Carbonylabsorption im IR-Spektrum bei 1750 cm^{-1} und der C-O-Bande des Polyesters im 1200 cm^{-1}-Gebiet. Chlorsubstitution wird durch das Fehlen der CH_2Cl-Absorption bei 1265 cm^{-1} angezeigt.

Mit $SnCl_4$ als Coinitiator wird die Monomerkonzentration von 0,4 bis 0,8 mol/l und die Coinitiatorkonzentration von 0,01-0,04 mol/l variiert. Nach einer Polymerisationszeit von 24 Stunden in Toluol bei 100°C tritt nur Homopolymerisation ein. Die Monomerumsätze liegen dabei um 30 %. Das Harz zeigt nach der Umsetzung nur eine schwache Carbonylbande. Die Gewichtszunahme ist nicht meßbar und die Pfropfausbeuten sind äußerst gering. Die aus der Cl-Analyse zu errechnende Chlorsubstitution liegt in allen Fällen um 50 %. Arbeitet man in Toluol bei Raumtemperatur oder in halogenierten Lösungsmitteln bei erhöhter Temperatur, so tritt überhaupt keine Ringöffnung des L-(-)-Lactids mit $SnCl_4$ ein.

Unter analogen Bedingungen wird mit BF_3 und Et_2AlCl als Coinitiatoren unter Variation der Konzentrationsverhältnisse weder Homopolymerbildung noch Pfropfcopolymerisation bzw. Chlorsubstitution beobachtet. Das Polystyrolharz wird nach Aufarbeitung unverändert zurückgewonnen.

Mit Et_3Al und Et_2Zn als Lewis-Säuren tritt laut Elementaranalyse und IR-Spektren keine Chlorsubstitution an der polymeren Matrix ein. Daß trotzdem die erhaltenen Produktpolymere intensive Carbonylbanden aufweisen, spricht für die Friedel-Crafts-Acylierung der Matrix durch das vorgebildete PLA-Homopolymer über einen 'grafting-onto'-Mechanismus. Durch Blindversuche mit einem vernetzten Polystyrolharz, das nicht funktionalisiert ist, läßt sich zeigen, daß das präformierte, kationisch erzeugte Polylactid mit der vernetzten Matrix abreagiert und in den so erhaltenen Copolymeren mittels IR-Spektroskopie die Carbonylabsorption nachzuweisen ist.

Mit Et_3Al und Et_2Zn tritt eine massive Homopolymerbildung ein. Die Monomerumsätze liegen dabei zwischen 30 und 80 %. Die Homopolymere sind optisch aktiv.

Die bei der Verwendung von Et_2Zn gefundene Gewichtszunahme der Copolymere korreliert nicht mit der Intensität der PLA-Banden bzw. mit dem Sauerstoffgehalt der Produktpolymere. Polymerisationsgrade und Pfropfausbeuten sind nicht errechenbar, da die Monomerbausteine über O-Zn-O-Bindungen verknüpft sind[271].

Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Tabelle 12: Das System PS/DVB-CH_2Cl / L-(-)-Lactid/Coinitiator

Polymer Nr.	CoI	[CoI]	Cl : CoI : Lactid	[Lactid]	Solvens	T (^oC)	Zeit (h)	Umsatz %	Cl_s %	IR-Banden C=O	IR-Banden CH_2Cl
21	Et_3Al	0,03	1 : 2 : 54	0,7	Toluol	100	24	69	-	+	+
22[a)]	Et_2Zn	0,03	1 : 3 : 38	0,4	Dioxan	50	12	33	-	+	+
23	Et_2Zn	0,12	1 : 12 : 38	0,4	Dioxan	50	24	79	-	+	+
24	Et_2Zn	0,09	1 : 12 : 116	0,9	Dioxan	25	48	77	-	+	+
25	Et_2Zn	0,12	1 : 12 : 38	0,4	CH_2Cl_2	50	48	64	-	+	+
26	Et_2Zn	0,12	1 : 12 : 38	0,4	Toluol	50	48	33	-	+	+
27[b)]	Et_2Zn	0,01	1 : 1 : 52	0,5	Dioxan	50	60	61	-	+	+
28[c)]	Et_2Zn	0,03	0 : 1 : 13	0,4	Dioxan	50	24	59	c)	+	c)

[CoI] : Coinitiatorkonzentration in mol/l

[Lactid] : Monomerkonzentration in mol/l

a) Reihenfolge der Zugabe: Harz/Et_2Zn/L-(-)-Lactid

b) Reihenfolge der Zugabe: L-(-)-Lactid/Et_2Zn/Harz

c) Blindversuch mit PS/DVB (nicht chlormethyliert)

Abbildung 11: IR-Spektrum von PS-g-PLA (Polymer Nr. 21)

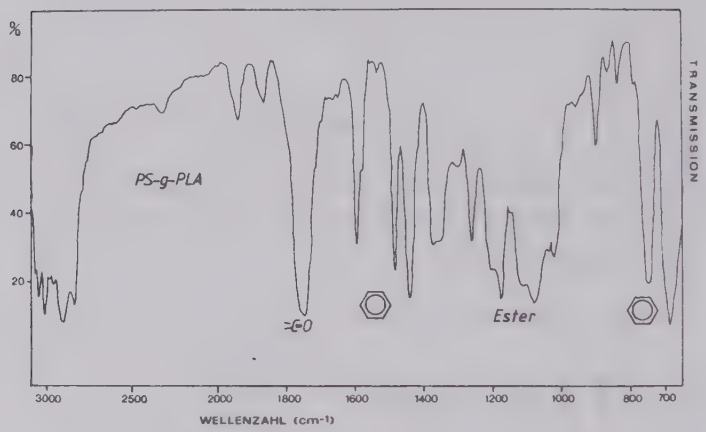


Tabelle 13: Zuordnung der IR-Absorptionsbanden in Abbildung 11

PS/DVB-CH_2Cl (cm^{-1})	Zuordnung	PLA (cm^{-1})	Zuordnung
3050	V(C-H)arom.	2960	V(C-H)
1600		1750	V(C=O)
1490	V(C=C)arom.	1380	$\delta(CH_3)$
1450		1180	V(C-O)
1265	V (CH_2Cl)	1080	V(C-O)
750	δ (C-H)oop		
690	δ (C-C)arom.		

Legende siehe Tabelle 7:

Geht man davon aus, daß das PS-g-PLA-Pfropfcopolymer (Polymer Nr. 21) über einen 'grafting-onto'-Mechanismus gebildet wurde, bei dem das vorgebildete polymere Acyl-

kation mit der Polystyrol-Matrix über eine Acylierung des aromatischen Kerns abreagiert, so müßte der Polymerisationsgrad n des gebildeten PLA-Homopoylymers gleich sein wie im Pfropfcopolymer. Kennt man n bzw. das mittlere Molekulargewicht des Homopolymers, so läßt sich der Funktionalisierungsgrad der PS/DVB-Matrix durch Acylierung bestimmen. Der Funktionalisierungsgrad an Acylierung kann nur gering sein, da in den IR-Spektren die charakteristische Bande für disubstituierte Aromaten (800-840 cm^{-1}) nur schwache Intensität aufweist.

Die dampfdruckosmometrische Molekulargewichtsbestimmung des PLA-Homopolymers ergab ein Zahlenmittel der PLA-Molmasse von 2600 g/mol. Der Polymerisationsgrad errechnet sich daraus zu n = 36.

Legt man den gefundenen Polymerisationsgrad für das PS-g-PLA-Pfropfcopolymer zugrunde, so ergibt sich über die Elementarzusammensetzung ein Funktionalisierungsgrad an Acylierung von DF = 1 % Ringsubstitution.

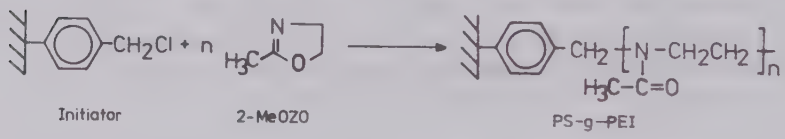
Das PS-g-PLA-Pfropfcopolymer wurde auf seine Eignung als Träger für Rhodium- und Palladium-Katalysatoren zur asymmetrischen Hydrierung prochiraler Substrate untersucht.

4.8.2. Darstellung der PS-g-PEI-Pfropfcopolymere

Die 2-Oxazoline sind geeignete Monomere zur Synthese der linearen, hydrophilen Poly(N-Acylethylenimin)-Homopolymere und zur Darstellung der PEI-Pfropfcopolymere[289].

Die Homopolymerisation von 2-Methyl-2-oxazolin (2-MeOZO)[290] oder 5-MeOZO[291] gelingt mit den gängigen Alkylierungsmitteln ebenso wie mit $BF_3 \cdot OEt_2$[292].

Unter Berücksichtigung des Ergebnisses, daß Benzylchlorid die kationische ringöffnende Isomerisierungspolymerisation von 2-MeOZO initiiert[290], verwenden T. Saegusa und Mitarbeiter[293)294)] chlormethyliertes, vernetztes oder lösliches Polystyrol zur Darstellung von Poly(Styrol-g-Ethylenimin) bzw. der PS-g-PEI-Pfropfcopolymere[283].



Initiator 2-MeOZO PS-g-PEI

Die dargestellten Pfropfcopolymere werden von T. Saegusa et al. auf ihre chelatbildenden Eigenschaften hin untersucht und als Phasen-Transfer-Katalysatoren eingesetzt. Da die Geschwindigkeitskonstante des Wachstumsschritts im Fall der Benzylhalogenide als Initiatoren von der Nucleophilie des Gegenions abhängt, lag es nahe, durch Anwendung des Coinitiatorkonzepts die Abbruchreaktion durch Zugabe geeigneter Friedel-Crafts-Halogenide zu unterdrücken.

Setzt man das chlormethylierte Polystyrolharz mit 2-MeOZO in Lösung in Anwesenheit der Lewis-Säuren $SnCl_4$, $BF_3 \cdot OEt_2$ oder $EtAlCl_2$ um, so spielt, wie aus den IR-Spektren der Produktpolymere ersichtlich, der Angriff auf die Chlormethylgruppe eine nur untergeordnete Rolle. Die Intensität der Amidbande bei 1630 cm^{-1}, wie sie für N-acylierte Amine charakteristisch ist, ist in den Produkten nur schwach ausgeprägt. Unter den sauren Bedingungen ist eine Reihe von Nebenreaktionen am Monomer bekannt[296], welche eine einheitliche Reaktion im Sinne der Pfropfcopolymerisation verhindern. Der Angriff am Oxazolinring kann durch das Fehlen der C=N-Valenzschwingung bei 1665 cm^{-1} nachgewiesen werden.

Setzt man nach T. Saegusa[293)294)] das Merrifield-Harz (15,4% RS) mit 2-MeOZO ohne Coinitiator und ohne Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur um, so erfolgt Substitution an der Chlormethylgruppe des Harzes und es treten in den erhaltenen PS-g-PEI-Pfropfcopolymeren neben der Amidbande bei 1630 cm^{-1} neue intensive Banden bei 1430 (δCH_2), 1240 ($\nu C-N-C$) und 1050 cm^{-1} ($\delta C-N-C$) auf. Die CH_2Cl-Absorptionsbande ist verschwunden.

Die entsprechenden PEI-Hompolymere sind sehr gut löslich in Methanol und werden durch Extraktion von den Pfropfcopolymeren abgetrennt. Aus der Gewichtszunahme und der Stickstoffanalyse ist eine grobe Abschätzung des Polymerisationsgrads n im Pfropfcopolymer möglich. Da Cl-Endgruppen auftreten, ist das Ausmaß der Chlorsubstitution durch Elementaranalyse nicht quantitativ zu bestimmen. Nur unter der Voraussetzung, daß alle Chlormethylgruppen die 2-MeOZO-Polymerisation initiieren und eine einheitliche Reaktion vorliegt, kann aus dem Stickstoffgehalt der Pfropfcopolymere der Polymerisationsgrad des aufgepfropften PEI errechnet werden.

Die relevanten Daten sind in Tabelle 14 zusammengefaßt.

Tabelle 14: Das System PS/DVB-CH_2Cl/2-MeOZO [b]

Polymer Nr.	Cl : 2-MeOZO	T (^oC)	Zeit (h)	N %	G_{PEI}	n	IR-Banden C=O	IR-Banden CH_2Cl
C-3[a]	1 : 21	80	24	10,67	880	–	+	–
C-4[a]	1 : 26	100	18	14,87 (15,03)	899	16	+	–
C-5[a]	1 : 30	80	30	14,84 (15,03)	897	16	+	–
29[c]	1 : 86	80	41	2,15	—	–	+	–
30[c]	1 : 155	100	48	3,85	—	–	+	–
31[c]	1 : 120	100	62	7,11 (7,43)	380	7	+	–

G_{PEI}: Gehalt des Copolymers an PEI in mg PEI/g Copolymer

n : mittlerer Polymerisationsgrad

a) : nach T. Saegusa[294]: 3 % DVB; 5,71 mmol Cl/g Harz ≙ 85,1 % RS

b) : Massepolymerisation (ohne Solvens)

c) : PS/DVB-CH_2Cl: 1 % DVB; 1,37 mmol Cl/g Harz ≙ 15,4 % RS

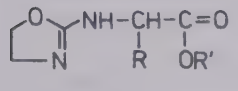
Mit Hilfe der ^{13}C-NMR-Spektroskopie in Suspension von Polymer Nr. 31 kann die vorgeschlagene Struktur der PS-g-PEI-Pfropfcopolymere erhärtet werden. Die Lage der Signale der Amidgruppe, $-N(COCH_3)-$, im vernetzten Polymer, d. h. der Carbonylresonanz bei 171 ppm und der $^{13}CH_3$-Resonanz bei 21 ppm, entspricht der im Hompolymer[297].

Die dargestellten N-acylierten immobilisierten Poly(ethylenimine), PS-g-PEI, komplexieren Metallkatalysatoren auf Palladiumbasis. Aufgrund dieser Eigenschaft wurden sie zur Hydrierung im heterogenen System eingesetzt.

4.8.3. Synthese chiraler Oxazolin-Monomere

Chirale PEI-Seitenketten in den PS-g-PEI-Pfropfcopolymeren können erhalten werden, wenn es gelingt, optisch aktive 2-Oxazolin-Monomere im Sinne der angesprochenen Pfropfcopolymerisation mit der vernetzten Matrix umzusetzen.

Relativ leicht zugängliche, optisch aktive 2-Oxazolin-Derivate sind die bekannten N-(2-Oxazolin-2-yl)-Aminosäuren 1a und 1b[298].

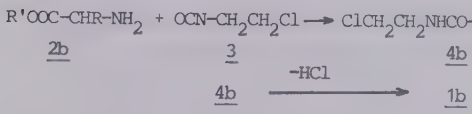


1

1a) : R = CH_2Ph R' = H, Me
1b) : R = iPr R' = H
1c) : R = iPr R' = Et
1d) : R = iPr R' = tBu

Die Oxazolinyl-Aminosäuren 1 sollten prinzipiell aus allen gängigen α-Aminosäuren und deren Derivate über eine Zweistufensynthese darstellbar sein. Eingehend untersucht wurde das Oxazolinyl-Valin 1b[299]. Es wird durch Carbamoylierung der freien Aminosäure und anschließende Kondensation gewonnen. Man setzt L-Valin 2b in alkalischer Lösung mit Chlorethylisocyanat 3 um und erhält das entsprechende Harnstoffderivat N-(2-Chlorethylcarbamoyl)-L-Valin 4b.

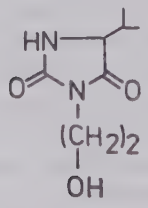
Durch einfaches Erhitzen von 4b in wässriger Lösung erfolgt die intramolekulare Cyclisierung zum Produkt 1b.



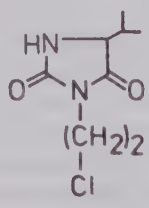
Die Produkte werden durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie identifiziert.

Die IR-Spektren der offenkettigen Carbamoylverbindung 4b zeigen starke Absorptionsbanden bei 3250 (N-H), 1700 (C=O Carboxyl), 1630 (C=O Harnstoff), 1560 (Amid II) und 1250 (Amid III) cm^{-1}. Nach Ringschluß zu Verbindung 1b tritt keine Ureido-C=O-Bande mehr auf. Charakteristisch ist die Absorption der C=N-Valenzschwingung in Oxazolinen bei 1700 Wellenzahlen.

Das Oxazolinyl-Valin 1b kann in Übereinstimmung mit der Literatur nicht in kristalliner Form erhalten werden. Als Nebenprodukte bilden sich direkt bei der Darstellung bzw. beim Stehenlassen des Oxazolinyl-Valin 1b die Hydantoine 5 und 6.



5



6

Erhitzt man die N-(2-Chlorethylcarbamoyl)-Aminosäuren in konzentrierter Salzsäure, so entstehen quantitativ die entsprechenden Hydantoine 6[300].

Die freien Oxazolinyl-Aminosäuren sind aufgrund der Nebenreaktionen als Monomere zur Pfropfcopolymerisation ungeeignet. Beim Versuch, das Oxazolinyl-Valin 1b durch ringöffnende, kationische Pfropfcopolymerisation auf die Chlormethylgruppen des vernetzten Polystyrol-Harzes aufzupolymerisieren, wandelt sich das Monomer in das stabilere Hydantoin um. Die Produktpolymere zeigen nur schwache Absorptionen der Carboxyl-C=O-und der Ureido-

C=O-Gruppierung. Es wurde demnach versucht, stabile Derivate von 1 zu synthetisieren und mit dem Merrifield-Harz umzusetzen.

Am zweckmäßigsten werden definierte Valinderivate carbamoyliert und zum Oxazolinring geschlossen.

Man setzt L-Valin-Ethylester 2c mit Chlorethylisocyanat 3 um und erhält in nahezu quantitativer Ausbeute den N-(2-Chlorethylcarbamoyl)-L-Valin-ethylester 4c. Unter den üblichen Bedingungen der Ringschlußreaktion von 4c zu 1c tritt jedoch, wie aus Kernresonanzspektren ersichtlich, eine intramolekulare nucleophile Substitution an der Estergruppierung ein und es entstehen durch Alkoholabspaltung die Hydantoine 5 und 6.

Die gewünschte neue Verbindung 1c kann in guten Ausbeuten rein isoliert werden, wenn man in Pufferlösung arbeitet bzw. während der Reaktion den pH-Wert der Lösung konstant bei 6,5 hält (pH-Stat) und auf diese Weise den bei der Kondensation frei werdenden Chlorwasserstoff neutralisiert. Erstaunlicherweise bildet sich bereits bei pH 8,5 aus 4c quantitativ das 3-(2-Chlorethyl)-5-Isopropyl-Hydantoin 6. Analog erhält man aus dem Valin-tert.-Butylester 2d über die Carbamoylverbindung 4d den noch nicht beschriebenen Oxazolinyl-L-Valin-tert.-Butylester 1d.

Setzt man die chlormethylierte PS-Matrix mit dem Oxazolinyl-L-Valin-ethylester 1c bei erhöhter Temperatur um, so erfolgt Substitution an der Chlormethylgruppe des Harzes. Die Chlorsubstitution ist quantitativ. Das Produktpolymer zeigt nach Aufarbeitung im IR-Spektrum Absorptionen, die der NH-Gruppe, der Carboxylgruppe und der Estergruppierung zugeordnet werden. Über die Elementarzusammensetzung des Produkts errechnet sich ein Polymerisationsgrad von n=1, d. h. das Monomer 1c reagiert mit den Chlormethylgruppen ohne daß jedoch weiteres Monomer kationisiert und polyaddiert wird. Die Ringöffnung des Mo-

nomers ist nicht nachgewiesen. Es kommt demnach zu keinem Kettenwachstum und überschüssiges Monomer kann unverändert zurückgewonnen werden. Weiterreichende Untersuchungen zur ringöffnenden, kationischen Polymerisation optisch aktiver Oxazoline wären notwendig.

4.9. Radikalische Pfropfung

Die radikalische Pfropfung wird in jüngster Zeit immer häufiger zur Synthese von Sequenzcopolymeren eingesetzt.

Sequenzcopolymere bestehen aus zumindest zwei verschiedenartigen Sequenzen einheitlicher, sich wiederholender Bausteine. Zu ihnen rechnet man die Block- und Pfropfcopolymere. Sie sind weder statistisch noch alternierend aufgebaut.

Sequenzcopolymere verbinden die verschiedenen chemischen Eigenschaften der Polymerkomponenten miteinander und unterscheiden sich daher grundsätzlich von den einfachen Polymermischungen.

Die radikalische Pfropfcopolymerisation ist eine gängige Methode zur Synthese neuer Makromoleküle mit modifizierten Eigenschaften. Die Pfropfcopolymerisation von Vinylmonomeren auf Naturpolymere wie Cellulose[301] ist ein Beispiel dafür, wie die Eigenschaften eines vorgegebenen Polymers gezielt verändert werden können.

4.9.1. Radikalische Pfropfcopolymerisation

Die radikalische Pfropfcopolymerisation von Vinylmonomeren ist experimentell leicht durchzuführen.

Lösliche Präpolymere werden in dem zu pfropfenden Mono-

mer oder in einem geeigneten Monomer-Solvens-System gelöst und mit der Radikalquelle versetzt. Unlösliche, vernetzte Polymere als Pfropfgrundlage werden in einem geeigneten Monomer-Solvens-Gemisch gequollen bzw. suspendiert. Es besteht auch die Möglichkeit ohne Solvens in Substanz zu polymerisieren (Massepolymerisation).

Freie Radikale werden nach den üblichen Methoden bzw. durch Zugabe eines Radikalstarters meist thermisch oder photolytisch erzeugt. Zu den ältesten und noch immer gebräuchlichsten radikalliefernden Initiatoren zur radikalischen Pfropfcopolymerisation zählen Azoisobutyronitril (AIBN) und Benzoylperoxid (BPO).

Die Pfropfcopolymerisation sowie die Homopolymerisation werden in Gegenwart radikalischer Initiatoren durch Kettenübertragungsreaktionen sowohl zum Monomer als auch zum Polymergerüst initiiert. Der Nachteil dieser unkontrollierten Kettenübertragungsreaktionen ist eine massive Homopolymerbildung durch Kettenübertragung zum Monomer und die Gefahr von Abbaureaktionen am Polymergerüst. Hohe Pfropfausbeuten sind daher eher die Ausnahme.

Im Gegensatz zum löslichen Basispolymer läßt sich, im Fall der vernetzten Trägermatrix, das bei der Pfropfung gebildete Homopolymer in der Regel durch Extraktion leicht vom gewünschten Pfropfcopolymer entfernen.

Da bei Kettenübertragungsreaktionen eine große Zahl verschiedener Radikalspezies erzeugt wird, ist die Beschreibung der radikalischen Pfropfcopolymerisation nach einem 'grafting-from'- oder einem 'grafting-onto'-Mechanismus nicht möglich oder in den meisten Fällen nicht eindeutig. Dementsprechend ist die Pfropfausbeute von der Art und der Konzentration der Radikalquelle, der Art und der Konzentration des Monomers und der chemischen Natur des Polymergerüsts bzw. der Polymer-Matrix abhäng-

ig. Mit steigender Initiatorkonzentration nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit im allgemeinen zu, der mittlere Polymerisationsgrad nimmt ab.

Da Halogene eine hohe Transferaktivität besitzen, können Polymere die Halogene enthalten, zum Beispiel PVC, in Verbindung mit klassichen Radikalinitiatoren als Coinitiatoren der Pfropfcopolymerisation wirken. Die Chlormethylgruppe im vernetzten Polystyrolharz sollte ebenfalls als Coinitiator in Form des entsprechenden Benzylradikals zur Pfropfcopolymerisation radikalisch polymerisierbarer Monomere geeignet sein. Übertragungsreaktionen mit dem Lösungsmittel sind unerwünscht. Geeignete Lösungsmittel mit kleiner Übertragungskonstante sind Benzol und Cyclohexan.

Bei entsprechender Funktionalisierung des Polymergerüsts können gezielt eingeführte Gruppen wie Vinyl-, Peroxo- oder Diazoniumgruppen als Coinitiatoren zur Pfropfcopolymerisation eingesetzt werden. Bei der Pfropfcopolymerisation von Vinylmonomeren erscheint es besonders vorteilhaft, bereits vorhandene ungesättigte Gruppierungen im Polymergerüst zur nachträglichen Pfropfcopolymerisation auszunützen ('post-polymerization process'), oder olefinische Gruppen über polymeranaloge Reaktionen einzuführen. Dieser Prozeß ist nicht mit der 'polymer-supported polymerization'[420] zu verwechseln, bei der ein Monomer in der Polymermatrix vernetzend polymerisiert wird. Das entstehende Polymer ist nur in die vorgegebene Matrix eingebettet und nicht über chemische Bindung mit ihr verknüpft.

Bei makroporösen Polystyrolharzen mit einem hohen Gehalt an Divinylbenzol wirken die restlichen Styrylgruppen des Harzes als Coinitiatoren zur radikalischen Pfropfcopolymerisation funktioneller Monomere. Die rigide, inerte, makroretikulare PS-Matrix wird nach diesem Pfropfungs-

prinzip mit polaren, flexiblen Polymerseitenketten modifiziert[302]. Die physikalischen Eigenschaften, besonders die Druckstabilität, bleiben aufgrund der starren, sphärischen Struktur erhalten. Die veränderten chemischen Eigenschaften jedoch erlauben weiterreichende Solid-Phase-Synthesen in kontinuierlich arbeitenden Fließsystemen.

Der Anteil restlicher Doppelbindungen in einem mit 40 % DVB vernetzten PS-Harz wurde zu ungefähr 1 mmol $-CH=CH_2$/g Harz bestimmt[303]. Chemisch zugänglich war jedoch nur ein Teil der ungesättigten Gruppierungen.

D. C. Sherrington et al.[295)418] verwenden ein makroporöses PS/DVB-Harz (5-10µ) mit einem restlichen Doppelbindungsgehalt von etwa 2 mmol $-CH=CH_2$/g Harz. Hydrophile Monomere wie Acrylamid (AA) oder N-Vinylpyrrolidon-2 (NVP) werden in Anwesenheit von Radikalstartern oder durch γ-Bestrahlung aufgepfropft. Die Pfropfcopolymere mit hydrophobem Gerüst und hydrophilen Seitenketten werden auf ihre Eignung als universell anwendbare Säulenmaterialien für GPC und HPLC unter Verwendung wässriger und organischer Eluentien untersucht. Unter Anwendung der möglichen Pfropfungsmethoden, werden in dieser Arbeit Pfropfcopolymere auf der Basis von chlormethyliertem, gelartigem PS-Harz (1 % DVB) und N-Vinylpyrrolidon durch radikalische Pfropfcopolymerisation dargestellt. Die erhaltenen PS/DVB-g-Polyvinylpyrrolidon-Pfropfcopolymere (PS-g-PVP) können als Träger für Metallkomplexkatalysatoren eingesetzt werden.

Aufgrund einiger herausragender Eigenschaften erscheint PVP als Spacerpolymer besonders geeignet. Die hervorstechendste Eigenschaft von PVP ist seine Fähigkeit zur Komplexbildung und seine große Adsorptionsfähigkeit. PVP ist im wesentlichen inert und physiologisch unbedenklich. Als wasserlösliches Polymer dient PVP als Hilfsmittel für pharmazeutische Formulierungen. Die Fähigkeit zur

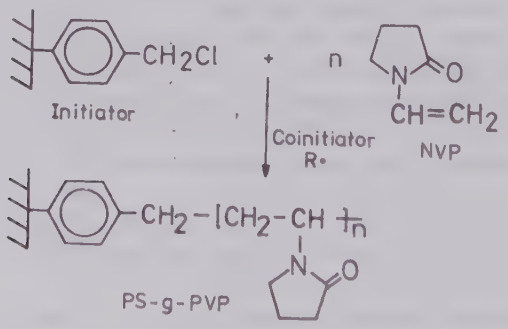
Komplexbildung wird für Hydrierungen ungesättigter Substrate in homogener Lösung mit PVP-gebundenen Metallkatalysatoren ausgenützt[189)190)].

Das Monomer, NVP, ist problemlos zu handhaben und zeigt in Abwesenheit von Initiatoren nur eine geringe Neigung zur Polymerisation.

4.10. Darstellung der PS-g-PVP-Pfropfcopolymere

Als Basispolymere bzw. als unlösliche Trägermatrices werden zur radikalischen Pfropfcopolymerisation von NVP zum einen das Merrifield-Harz PS/DVB-CH_2Cl (1 % DVB, DF = 15,4 % RS) und zum anderen das aus PS/DVB-CH_2Cl über eine Wittig-Reaktion erhältliche Styrylpolymer PS/DVB-$CH=CH_2$ (1 % DVB, DF = 8,5 % RS) verwendet.

Als Coinitiatoren bzw. Radikalquellen werden AIBN, BPO und Tert.-Butylperoxid (TBP) auf ihre Aktivität untersucht.



Zur Analytik der durch radikalische Pfropfcopolymerisation dargestellten PS-g-PVP-Pfropfcopolymere kann die IR-Spektroskopie herangezogen werden. Die IR-Spektren des Monomers NVP und des polymeren N-Vinylpyrrolidons sind einfach und unterscheiden sich nur durch die Absorption des Monomers bei 1630 cm^{-1}, die der Kohlenstoffdoppelbindung zuzuordnen ist. Für das cyclische, tertiäre Säureamid (Lactam) sind die Absorptionen bei 1680 (C=O), 1400 (C-N) und 1270 cm^{-1} (C-N-C) charakteristisch. Sie dienen als Anhaltspunkt für die Beladung der PS-Matrix an PVP.

Da die PVP-Bande bei 1270 cm^{-1} mit der Absorption der CH_2Cl-Gruppe des polymeren Basisharzes zusammenfällt, sind aus den IR-Spektren allein keine Rückschlüsse auf die Chlorsubstitution möglich. Es wird zweckmäßigerweise über die Elementaranalyse der restliche Chlorgehalt im Pfropfcopolymer bestimmt.

Unter der Voraussetzung, daß sich bei den gewählten Reaktionsbedingungen ein relativ einheitliches Pfropfcopolymer bildet,sollte aus dem Stickstoffgehalt und der Gewichtszunahme der mittlere Polymerisationsgrad der gepfropften Einheit zu errechnen sein. Diese Bedingung dürfte jedoch unter den radikalischen Bedingungen schwer zu erfüllen sein. Liegt ein 'grafting-onto'-Mechanismus vor, kann das zu pfropfende Agens das PS-Harz nicht nur an der Chlormethylgruppe angreifen. Es ist nicht auszuschließen, daß das Makroradikal auch mit dem Polystyrolgerüst reagiert.

4.10.1. PS/DVB-CH_2Cl als Initiator

N-Vinylpyrrolidon ist vor allem radikalisch und in Anwesenheit von Lewis-Säuren auch kationisch polymerisierbar[304].

Coinitiatoren wie $SnCl_4$ und $BF_3 \cdot OEt_2$ wurden daher ebenfalls untersucht. Eine Pfropfcopolymerisation gemäß dem vorgegebenen Schema wurde mit Friedel-Crafts-Coinitiatoren nicht erreicht. Die Produkte weisen keine oder nur eine sehr schwache Carbonylabsorption im IR-Spektrum auf, der Stickstoffgehalt ist nahezu Null und liegt innerhalb der Fehlergrenze der N-Bestimmung. Die Chlormethylgruppe wird nicht angegriffen, das Harz kann nach der Umsetzung und Abtrennung des gebildeten Homopolymers unverändert zurückgewonnen werden.

Zur radikalischen Pfropfcopolymerisation wird das chlormethylierte PS/DVB-Harz unter Sauerstoffausschluß mit NVP und dem entsprechenden Coinitiator versetzt. Man polymerisiert in Substanz oder mit thiophenfreiem Benzol als Solvens bei der gewünschten Temperatur. Die gebildeten PVP-Homopolymere sind löslich in Wasser, Alkohol, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$. Sie werden durch einfaches Auswaschen bzw. durch Extraktion des Pfropfcopolymers am Soxhlet abgetrennt und durch Zugabe von Ether ausgefällt.

Um ein kontinuierliches Nachliefern von Radikalen aus dem Coinitiator zu gewährleisten, wird die Reaktionstemperatur so gewählt, daß die Halbwertszeit des Zerfalls des Coinitiators mit der gewünschen Polymerisationszeit übereinstimmt. TBP besitzt bei 102°C eine mittlere Lebensdauer von 20 Stunden[305]. Eine Lebensdauer von 20 Stunden erreichen AIBN bei Temperaturen unter 60°C und BPO bei einer Polymerisationstemperatur, die nicht über 80°C liegen sollte. Als Coinitiator besonders geeignet erscheint Benzoylperoxid, denn reines NVP-Monomer ist mit BPO nicht polymerisierbar. Das polymere Benzylradikal müßte somit als Initiator wirken, so daß sich das Pfropfcopolymer, abgesehen von Übertragungsreaktionen, nach einem fast reinen 'grafting-from'-Mechanismus bilden sollte.

Es hat sich jedoch im Experiment gezeigt, daß unter Verwendung von BPO die Monomerumsätze unter 5 % liegen. Der Stickstoffgehalt im Produktpolymer ist gering. Man muß daraus schließen, daß die Chlormethylgruppe nicht in das Benzylradikal überführt wurde. Bei einem makroporösen PS-Harz mit restlichen Styrylgruppen gelingt die Pfropfcopolymerisation von NVP mit BPO als Coinitiator nach einem 'grafting-from'-Mechanismus[303].

Wesentlich höher, nämlich bis zu 90 % und mehr, liegen die Monomerumsätze bei Verwendung von AIBN oder TBP als radikalliefernde Coinitiatoren. Die Pfropfausbeuten liegen aufgrund der ausgeprägten Homopolymerbildung im allgemeinen unter 2 %. Die IR-Spektren der Pfropfcopolymere zeigen intensive PVP-Banden. Die Copolymere quellen in Wasser und in Alkohol.

Errechnet man aus der Chlorsubstitution und dem Stickstoffgehalt des Copolymers den theoretischen Polymerisationsgrad n des gepfropften PVP, so korreliert die aus dem errechneten n zu erwartende Gewichtszunahme nicht mit der experimentell bestimmten Gewichtszunahme. Dies läßt darauf schließen, daß kein einheitliches Pfropfcopolymer unter Angriff auf die Chlormethylgruppe gebildet wurde.

Bei der Pfropfcopolymerisation mit TBP als Coinitiator zeigt NVP, besonders bei der Massepolymerisation in Substanz, eine Selbstbeschleunigung der Reaktion. Diese Erscheinung, die nur bei wenigen Monomeren auftritt und die bei der Polymerisation von Methylmethacrylat besonders stark ausgeprägt ist, nennt man Trommsdorff-Effekt oder Gel-Effekt[306]. Dabei steigt die Viskosität des Reaktionsgemisches infolge zunehmender Bildung von Makromolekülen immer mehr an. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit in dem sehr viskosen und im Wärmeaus-

tausch behinderten Polymerisationsansatz führt zu einer Erwärmung und dadurch zu einer Selbstbeschleunigung der Reaktion, was zu einem explosionsartigen Verlauf führen kann. Im Sinne der Pfropfcopolymerisation ist dieser Effekt unerwünscht, denn er führt zur Bildung von vernetztem, unlöslichem Polyvinylpyrrolidon, welches von der ebenfalls vernetzten PS-Matrix nicht mehr abgetrennt werden kann. Man kann jedoch den Gel-Effekt zur Darstellung von vernetztem PVP (Polymer Nr. 40) gezielt ausnützen und das erhaltene "Trommsdorff-PVP" als Katalysatorträger verwenden.

Vernetztes PVP wird gewöhnlich durch vernetzende Copolymerisation von NVP mit einer Vernetzerkomponente erhalten[307]. Die nachträgliche Behandlung von Polyvinylpyrrolidon mit anorganischen Peroxodisulfaten führt ebenfalls zu PVP-Gelen[308].

Die experimentellen Daten der radikalischen Pfropfcopolymerisation von NVP auf die PS/DVB-CH_2Cl-Matrix veranschaulicht Tabelle 15.

Für die Darstellung einheitlicher PS-g-PVP-Spacerpolymere mit hoher PVP-Beladung bzw. für das Erreichen höherer Pfropfausbeuten und Polymerisationsgrade erscheint es unerläßlich, das polymere Benzylchlorid möglichst quantitativ in das polymere Benzylradikal zu überführen. Nur so kann über einen 'grafting-from'- oder 'grafting-onto'-Mechanismus eine über die Benzylgruppe verankerte, einheitliche PVP-Seitenkette aufgebaut werden.

Will man den 'grafting-from'-Mechanismus quasi einstellen, muß im ersten Schritt das polymere Benzylradikal gebildet werden. Um die neue C-C-Bindung knüpfen zu können, muß die Geschwindigkeit der Addition des polymeren Benzylradikals an das Monomer genügend groß sein. B. Giese[309] konnte zeigen, daß die Geschwindigkeit der Addition po-

Tabelle 15: Das System PS/DVB-CH_2Cl/N-Vinylpyrrolidon/Coinitiator

Polymer Nr.	CoI	[CoI]	Cl : CoI : NVP	[NVP]	Solvens	T (^{o}C)	Zeit (h)	IR C=0	IW	G_{PVP}	Cl_s %	Cl %	N %	MU %	GE %
32	BPO	0,012	1 : 1 : 390	4,68	Benzol	80	20	+	—	—	—	4,86	1,28	2	—
33	BPO	a)	1 : 10 : 390	a)	a)	100	20	+	—	—	—	4,88	0,66	3	—
34	AIBN	0,012	1 : 1 : 390	4,68	Benzol	80	20	++	712	416	7	2,64	5,37	89	1,3
35	AIBN	0,12	1 : 10 : 390	4,68	Benzol	50	20	++	301	232	6	3,50	4,55	90	0,6
36	AIBN	a)	1 : 10 : 390	a)	a)b)	50	0,5	++	1084	520	16	1,96	6,42	86	2,1
37	TBP	0,012	1 : 1 : 390	4,68	Benzol	80	20	++	361	265	10	3,20	4,66	92	0,6
38	TBP	0,12	1 : 10 : 390	4,68	Benzol	80	20	++	b)	b)	b)	b)	b)	90	b)
39	TBP	a)	1 : 10 : 390	a)	a)	100	0,5	++	b)	b)	b)	b)	b)	60	b)
40[c]	TBP	a)	– 1 : 39	a)	a)	100	0,5	++	c)	c)	c)	0,00 (0,00)	12,90 (12,61)	51	c)
41[d]	TBP	a)	1 : 1 : 42	a)	a)	100	4	++	168	144	29	9,78	2,95	40	1,6
42[d]	AIBN	a)	1 : 1 : 42	a)	a)	50	4	++	168	144	18	11,18	2,13	50	1,3

Legende siehe auch Tabelle 8

MU: Monomerumsatz

a) Massepolymerisation (ohne Solvens)

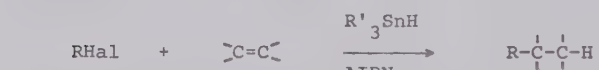
b) Trommsdorff-Effekt

c) Vernetztes PVP (ohne PS/DVB-Harz)

d) LEWATIT: PS/DVB-CH_2Cl, 4,52 mmol Cl/g Harz, DF = 62,6 % RS

lymerer Benzylradikale an Monomere steigt, wenn die Alkene elektronenziehende Substituenten enthalten. Der mesomeriestabilisierende Effekt der Phenylgruppe verlangsamt dabei die Addition des Benzylradikals an ungesättigte Monomere.

In Gegenwart von Tributylzinnhydrid (BSH) lassen sich unter Zugabe eines Radikalstarters Alkylhalogenide radikalisch an Alkene anlagern[309].



Analog diesem Schema wurde versucht, eine Polyaddition von NVP an das polymere Benzylchlorid zu erreichen. Als Coinitiatoren sollen die Zinnverbindung und der Radikalstarter wirken.

Dazu wurde das chlormethylierte PS/DVB-Harz mit Monomer und Tributylzinnhydrid in Anwesenheit einer Radikalquelle wie AIBN oder TBP unter Schutzgas umgesetzt.

Als Nebenreaktion muß die Reduktion des polymeren Benzylchlorids berücksichtigt werden. Die Reaktion von monomerem Benzylchlorid mit Tributylzinnhydrid im Verhältnis 1 : 1 und 1,5 mol % AIBN bei 80°C in Chlorbenzol ergibt quantitativ Toluol[310].

PS/DVB-CH_2Cl reagiert analog. Im Blindversuch konnte gezeigt werden, daß die Chlormethylgruppe des Harzes quantitativ reduziert wird bzw. das gebildete polymere Benzylradikal durch Polybenzylvernetzung abreagiert. Im IR-Spektrum tritt die Bande disubstituierter Aromaten bei 815 cm^{-1} auf.

Geht man davon aus, daß es nach dieser Methode gelingt, polymere Benzylradikale zu erzeugen, so sollte durch

nachträgliche Zugabe von Monomer die Pfropfcopolymerisation starten.

Entgegen dieser Annahme tritt weder Pfropfcopolymerisation noch Homopolymerisation ein. Man muß daraus schließen, daß die Geschwindigkeit der angesprochenen Nebenreaktionen größer ist als die der Addition des Benzylradikals an das Alken.

Suspendiert man zuerst Harz und Monomer und gibt anschließend das Coinitiatorpaar hinzu, so erfolgt Pfropfcopolymérisation und Homopolymerisation.

Aufgrund der Korrelation zwischen den errechneten und den gefundenen Werten für die Gewichtszunahme und den Stickstoffgehalt kann geschlossen werden, daß unter Zuhilfenahme von Tributylzinnhydrid das PS-g-PVP-Pfropfcopolymer gebildet wird. Es ist jedoch nicht eindeutig, ob das PVP-Makroradikal mit dem Benzylradikal abreagiert ('grafting-onto') oder ob sich tatsächlich das polymere Benzylradikal an das NVP-Monomer addiert ('grafting-from').

Die Zinnhydridkonzentration muß genügend groß sein, um die Chlorsubstitution einzuleiten. Eine Erhöhung der Konzentration der radikalliefernden Coinitiatoren führt zu einem nicht eindeutigen Reaktionsverlauf, d. h. die theoretische und experimentelle Gewichtszunahme korrelieren nicht (Polymer Nr. 47).

Tabelle 16: Das System PS/DVB-CH_2Cl/N-Vinylpyrrolidon/Tributylzinnhydrid (BSH)

Polymer Nr.	CoI1	CoI2	[CoI1]	Cl : CoI1 : CoI2	Monomer	[NVP]	Solvens	T (°C)	Zeit (h)	IR C=O
43[a]	BSH	AIBN	0,24	1 : 20 : 0,5	—	—	PhCl	100	20	—
44[b]	BSH	AIBN	0,24	1 : 20 : 0,5	390	4,68	PhCl	100	20	—
45	BSH	AIBN	0,05	1 : 4 : 0,5	390	4,68	Benzol	80	20	++
46	BSH	TBP	0,05	1 : 4 : 0,5	390	4,68	Benzol	80	65	++
47	BSH	TBP	0,07	1 : 6 : 10	390	4,68	Benzol	80	20	++

Polymer Nr.	Gewichts-zunahme	G_{PVP}	Cl_s %	Cl %	N %	Umsatz %	n	GE %	c %	d %
43[a]	—	—	100	0,00	0,00	a)	—	—	—	—
44[b]	—	—	100	0,23	0,24	—	—	—	—	—
45	445	308 (384)	49	1,91 (1,57)	4,82 (4,84)	95	8	0,8	7,8	7,6
46	523	343 (371)	32	2,17 (2,12)	4,90 (4,71)	90	12	1,0	10,5	4,9
47	310	237 (519)	100	0,00 (0,00)	5,50 (6,17)	90	6	0,6	—	15,4

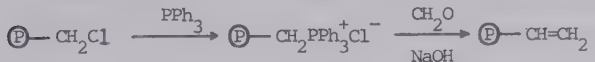
a) Blindversuch ohne Monomer (Polybenzylvernetzung)

b) Reihenfolge der Zugabe Harz/CoI/NVP

4.10.2. PS/DVB-CH=CH_2 als Initiator

Mikroporöse PS-Harze mit geringen Anteilen an Divinylbenzol sind, im Gegensatz zu den makroporösen Harzen mit nicht zu vernachlässigenden Restolefingehalten, zur radikalischen Pfropfcopolymerisation nicht geeignet.

Durch Funktionalisierung der gelartigen Matrix lassen sich jedoch nachträglich ungesättigte Gruppen in das PS/DVB-Copolymer einführen[56)57)65)311)]. Über eine Wittig-Reaktion ist aus PS/DVB-CH_2Cl das Styrylpolymer PS/DVB-CH=CH_2 in 80%iger Ausbeute erhältlich[69)108)109)].



J. M. J. Fréchet und Mitarbeiter[108)] setzen PS/DVB-CH_2Cl (1 % DVB, 4,2 meq Cl/g Harz, DF = 54 % RS) mit überschüssigem Triphenylphosphan, PPh_3, in Dioxan oder $CHCl_3$ um und erhalten in nahezu quantitativer Ausbeute das polymere Phosphoniumsalz. Nach Wittig erhält man mit wässriger Formalinlösung und Natronlauge über das entsprechende Ylid das Styrylpolymer. Die Mindestkapazität an Vinylgruppen im Harz wird durch Bromaddition an die Doppelbindung und anschließende Bromanalyse bestimmt[312)].

Analog wird das mit 1 % DVB vernetzte, chlormethylierte Polystyrol (1,37 meq Cl/g Harz, DF = 15,4 % RS) in das Styrylpolymer überführt. Aufgrund der charakteristischen Absorptionsbanden der Produkte, kann der Umsatz bequem IR-spektroskopisch verfolgt werden.

Wie aus den IR-Spektren deutlich wird, tritt bei der Reaktion zum Phosphoniumsalz eine weitere Vernetzung über

die Chlormethylgruppe auf (Polybenzylvernetzung). Die aus der Gewichtszunahme zu berechnende Ausbeute an Phosphoniumsalz beträgt rund 70 %.

Für die Ylidbildung und reduktive Carbonylolefinierung zum Styrylpolymer errechnet sich über die Bromadditionsverbindung ein Gehalt an Vinylgruppen von 0,8 mmol $-CH=CH_2$/g Harz. Dies entspricht einem Funktionalisierungsgrad von DF = 8,5 % Ringsubstitution.

Das Styrylpolymer wird mit NVP in Anwesenheit radikalliefernder Coinitiatoren unter Argon umgesetzt. Der Olefingehalt des Harzes nach der Umsetzung wurde nicht bestimmt. Die starke Olefinabsorption der 'out of plane'-Deformationsschwingung bei 990 cm^{-1} ist nach der Umsetzung verschwunden.

Unter der Voraussetzung, daß alle olefinischen Gruppen im Sinne der Pfropfcopolymerisation abreagiert haben, errechnet sich aus dem prozentualen N-Gehalt der Pfropfcopolymere der Polymerisationsgrad n des gepfropften PVP.

Da der Olefinumsatz und eventuelle Nebenreaktionen nicht quantifiziert werden können, ist die Angabe des Polymerisationsgrads nur als grobe Abschätzung anzusehen.

Die Daten sind in Tabelle 17 zusammengefaßt.

Das vernetzte PVP-Gel (Polymer Nr. 40) wird als Träger zur Immobilisierung von Metallkomplexkatalysatoren verwendet.

Tabelle 17: Das System PS/DVB-CH=CH_2/N-Vinylpyrrolidon/Coinitiator

Polymer Nr.	CoI	[CoI]	-CH=CH_2 : CoI : NVP	[NVP]	Solvens	T (^{o}C)	Zeit (h)	IR C=O	IW	G_{PVP}	N %	MU %	n	GE %
48	AIBN	0,032	1 : 4 : 580	4,68	PhCl	50	48	++	160	138 (225)	2,23 (2,63)	90	3	0,4
49	TBP	0,032	1 : 4 : 580	4,68	PhCl	80	48	++	600	375 (404)	4,55 (4,80)	90	7	1,3
50	TBP	a)	1 : 1 : 23	a)	a)	80	5	+	—	—	0,88	—	—	—
51	TBP	a)	1 : 10 : 100	a)	a)	80	5	++	1085	520 (608)	7,79 (7,37)	90	16	1,5

a) Massepolymerisation (ohne Solvens)

5. Pfropfcopolymere als Katalysator-Träger

Unlösliche Pfropfcopolymere oder Spacerpolymere als Trägermatrix zur Immobilisierung metallhaltiger Homogenkatalysatoren vereinigen theoretisch in idealer Weise die Vorteile von Homogenkatalyse und Heterogenkatalyse.

Aufgrund der hohen Flexibilität des Spacers und der großen Solvatation des katalytisch aktiven Zentrums, sollten die bei Heterogenkatalysatoren vorherrschenden Diffusionsprobleme durch das Spacerkonzept verringert werden können. Die Vorzüge des Homogenkatalysators bezüglich höherer Aktivität und Substratspezifität sollten unvermindert aufrechterhalten werden können. Die Aktivzentren an einem spacermodifizierten Träger müßten in ihren Eigenschaften den entsprechenden homogenen Spezies ähnlich sein.

Die Reaktionsbedingungen sind mild und die Modifizierungsmöglichkeiten des Homogenkatalysators über seine Ligandensphäre werden durch die Immobilisierung nicht geschmälert, wenn nicht sogar durch die zusätzliche Variationsbreite der polymeren Seitenkette noch erhöht. Möglichkeiten zum Maßschneidern des Katalysators sind gegeben ('catalyst tailoring'). Die chemische und physikalische Konstitution der polymeren Matrix, die Struktur und Länge des Spacers und die Art des Metallkomplexes sind demnach die zu verändernden Parameter. Die aufwendige Katalysatorabtrennung des Homogenkatalysators von den Produkten entfällt bei der Heterogenisierung. Die vernetzte Matrix gewährleistet die leichte Abtrennbarkeit und Wiederverwendbarkeit auch geringster Mengen des meist teuren Edelmetallkatalysators. Unlösliche polymere Katalysatoren können in kontinuierlich arbeitenden Prozessen eingesetzt werden.

Die komplexbildenden Eigenschaften bestimmter Spacerpolymere bzw. geeignete funktionelle Gruppen der Polymerseitenkette ermöglichen die Immobilisierung des aktiven Homogenkatalysators.

In jüngster Zeit wird in steigendem Maße über spacermodifizierte Kieselgele als Träger für Metallkomplexkatalysatoren berichtet. Die modifizierten Kieselgele werden zur Komplexierung von Katalysatoren zur Metathese verwendet[314]. Durch radikalische Pfropfcopolymerisation von Vinylpyridin auf ein modifiziertes Kieselgel erhält G. Challa[315] nach Beladung mit Kupferionen den oberflächengepfropften Cu-Katalysator.

Das Pfropfcopolymer aus Vinylpyridin und Polyethylen komplexiert ebenfalls Cu^{II}-Ionen[316].

Polyethylenimin auf Kieselgel dient zur Immobilisierung von Biokatalysatoren[317].

Kieselgelgebundenes Polyacrylnitril wird durch radikalische Pfropfcopolymerisation erhalten und dient als Träger für Metallkatalysatoren[318]. Auf Kieselgel immobilisierte Polyacrylnitril-Palladium[319] -, Polyvinylpyrrolidon-Palladium[320]- und Polymethacrylsäure-Palladium-Komplexe[319] werden als Katalysatoren zur Hydrierung von Nitrogruppen verwendet.

Vernetztes Polyvinylamin[321] und auf makroporöses Polystyrol aufgepfropftes Polyvinylamin[322] dient zur Immobilisierung von Co^{II}-Phthalocyaninen.

Vernetztes Aminopolystyrol (2 % DVB) wird über einen C_{11}-Spacer weiter funktionalisiert und dient zur Immobilisierung von Hydrierkatalysatoren auf Rhodium-Basis[323].

Die in dieser Arbeit dargestellten Pfropfcopolymere dienen als Träger zur Immobilisierung von Metallkomplex-Katalysatoren. Die polymeren Katalysatoren werden zur Stickstoff-Fixierung und für Hydrierungen in heterogener Phase eingesetzt.

5.1. PS-g-POE-Pfropfcopolymere als Katalysator-Träger

E. Tsuchida[218)219)] beschreibt die Darstellung von PS-g-POE_{1000} durch Ethersynthese und dessen Verwendung als polymerer Träger zur Immobilisierung von Ruthenium- und Kupferkomplexen.

W. Doll[220)] synthetisiert einen PS-g-POE_{3000}-Pd-Komplex zur Hydrierung von Pentin-2.

Polymergebundene Titankomplexe auf der Basis von PS-g-POE_{1500} und $CpTiCl_3$ bzw. Cp_2TiCl_2 wurden auf ihre Eignung zur Aktivierung von molekularem Stickstoff untersucht[222)].

Die durch Ethersynthese[222)] oder durch anionische Pfropfcopolymerisation mit Ethylenoxid[228)] dargestellten PS-g-POE-Pfropfcopolymere werden über die freien Hydroxylgruppen des POE-Spacers mit einer breiten Palette von Metallkomplexen beladen.

Da die polymere Benzyletherbindung zwischen der Polystyrol-Matrix und der Polyoxyethylen-Seitenkette unter Hydrierbedingungen mindestens bis zu 80 atm H_2 und Temperaturen bis zu 80°C stabil bleibt, können die erhaltenen PS-g-POE-Metallkomplexe als Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden. Es treten keine Metallverluste am polymeren Katalysator auf.

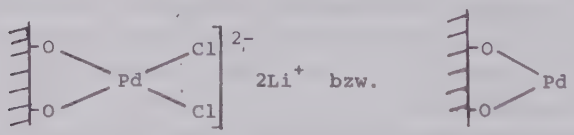
5.2. Darstellung der PS-g-POE-Metallkomplexe

Halogenoübergangsmetall-Komplexe wie $CpTiCl_3$ oder Cp_2TiCl_2 lassen sich mit der freien OH-Gruppe des Pfropfcopolymers durch einfaches Erhitzen in einem hochsiedenden Lösungsmittel umsetzen. Dabei wird unter den gewählten Bedingungen nur ein Halogenatom des entsprechenden Titankomplexes durch den polymeren Liganden ausgetauscht. Die Beladung an Metall, bzw. der Umsatz an Hydroxylgruppen, ist nach dieser Darstellungsmethode relativ gering, reicht jedoch für katalytische Zwecke in der Regel aus. Das Verhältnis zwischen Metallgehalt im Pfropfcopolymer zur ursprünglichen Hydroxylzahl OHZ liegt zwischen 4 und 15 %. Es ist darüberhinaus wünschenswert, möglichst sämtliche OH-Gruppen umzusetzen, um einerseits eine quantitative Beladung an Metall zu erreichen und um andererseits die gewünschte Metallbeladung gezielt einstellen und variieren zu können. Durch metathetische Substitution wird nach der entwickelten Butylat-Methode ein in den meisten Fällen quantitativer Umsatz der Hydroxygruppen des Pfropfcopolymers mit dem Metallkomplex erreicht.

Das Pfropfcopolymer PS-g-POE-OH wird in THF gequollen und unter Argon mit einer Lösung von Kalium-tert.-Butylat in THF umgesetzt. Nach Abtrennung von überschüssigem Butylat wird die in den meisten Fällen tief gefärbte Metallkomplex-

lösung mit dem polymeren Alkoholat umgesetzt. Quantitativer Umsatz wird bereits dadurch angezeigt, daß nach der Beladung das Copolymer gefärbt bleibt, während das Filtrat farblos ist. Überschüsse an niedermolekularem Metallkomplex werden durch sorgfältige Reinigung des Copolymers durch Soxhlet-Extraktion mit dem geeigneten Lösungsmittel entfernt. Die Beladung der Spacerpolymere an Metall wird mit Hilfe der Atomabsorptions-Spektrometrie bestimmt. Der Aufschluß der unlöslichen polymeren Proben erfolgt durch Oxidationsschmelze mit Peroxid nach Wurzschmitt in der Nickelbombe[324] oder durch hydrolytische Spaltung der Polyetherkette mit HCl/Propionsäure. Die Halogenometallkomplexe werden in Tetrahydrofuran eingesetzt (Tabelle 18).

Bei der Umsetzung von PS-g-POE_{7000} mit Li_2PdCl_4 (Kat. Nr. 11) fällt die 50 %ige Pd-Beladung des Produktpolymers auf. Dies läßt auf eine zusätzliche Vernetzung der Matrix durch 'site-site interaction' schließen. Die Stöchiometrie wäre somit OHZ : Pd = 2 : 1.



Die Komplexe von Aminosäurederivaten mit Palladium(II)-chlorid der Zusammensetzung $PdCl_2 \cdot 2AS$ bilden sich durch einfaches Rühren der Komponenten in Dioxan oder THF bei Raumtemperatur.

Tabelle 18: Darstellung der PS-g-POE-Metallkatalysatoren

$$\text{PS-g-POE-OH} \xrightarrow[2.\ MX_nL_m]{1.\ (CH_3)_3COK\ ^{a)}} \text{PS-g-POE-O-}MX_{n-1}L_m$$

Katalysator Nr.	Pfropfcopolymer d)	MX_nL_m	Beladung M_M	Beladung G_M	M_M/OHZ %
1 b)	PS-g-POE$_{1500}$	$CpTiCl_3$	8,4	0,40	8
2 b)	PS-g-POE$_{1500}$	Cp_2TiCl_2	4,7	0,22	4
3 b)	PS-g-POE$_{7000}$	Cp_2TiCl_2	15,7	0,75	13
4 c)	PS-g-POE$_{7000}$	$CpTiCl_3$	120	5,75	100
5 c)	PS-g-POE$_{7000}$	Cp_2TiCl_2	110	5,27	92
6 c)	PS-g-POE$_{7000}$	$CoCl_2$	120	7,07	100
7 c)	PS-g-POE$_{7000}$	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$	120	12,35	100
8 c)	PS-g-POE$_{5000}$	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$	150	15,44	100
9 c)	PS-g-POE$_{7000}$	$(PPh_3)_3RhCl$	110	11,32	92
10 c)	PS-g-POE$_{7000}$	$NiCl_2$	12	0,70	10
11 c)	PS-g-POE$_{7000}$	Li_2PdCl_4	60	6,38	50
12 c)	PS-g-POE$_{7000}$	$PdCl_2 \cdot 2PhCN$	120	12,77	100
13 c)	PS-g-POE$_{6000}$	$PdCl_2 \cdot 2PhCN$	150	15,96	100
14 c)	PS-g-POE$_{6000}$	$PdCl_2 \cdot 2AS$ e)	150	15,96	100

a) OHZ : $(CH_3)_3COK$: MX_nL_m = 1 : 15 : 1,5

b) Darstellung durch einfaches Erhitzen der Komponenten[222)]

c) Darstellung nach der Butylat-Methode

d) Tabelle 4

e) Aminosäurederivat H-Leu-OMe

M_M: Metallgehalt des Copolymers in µmol M/g Copolymer

G_M: Metallgehalt des Copolymers in mg M/g Copolymer

6. Stickstoff-Fixierung

Das reaktionsträgste, zweiatomige Molekül ist der molekulare Stickstoff. Unter Normalbedingungen erweist sich der Distickstoff gewöhnlich als chemisch inert.

Umsetzungen des N_2-Moleküls bedürfen im allgemeinen drastischer Reaktionsbedingungen, z. B. hoher Drücke und Temperaturen wie beim Haber-Bosch-Prozeß oder dem Frank-Caro-Verfahren.

Die offensichtlich mühelose Fixierung des molekularen Stickstoffs durch gewisse Mikroorganismen unter milden physiologischen Bedingungen führte dazu, die Natur in vitro nachzuahmen und den molekularen Stickstoff auf rein chemischem Wege an synthetischen Verbindungen zu fixieren und anschließend zu reduzieren.

Lange Zeit kannte man, abgesehen von der enzymatischen Stickstoff-Fixierung, nur eine chemische Reaktion des Stickstoffmoleküls bei Raumtemperatur. Es war dies die Bildung des Nitrids Li_3N aus metallischem Lithium und Stickstoff.

Heute unterscheidet man drei Typen von Reaktionen zur nicht-enzymatischen Stickstoff-Fixierung unter milden Bedingungen[325].

Dies ist zum einen die Fixierung in aprotischem Medium über Metallnitride bzw. Nitrido-Komplexe, zum andern die Aktivierung des Distickstoffs in protischen Systemen in Anwesenheit von Übergangsmetallsalzen und drittens die Bildung stabiler Distickstoff-Komplexe[326)327)] in protischen und aprotischen Lösungsmitteln.

Den Anstoß zur Untersuchung der erstgenannten Gruppe, der 'Nitriding Reactions'[328], gab die Beobachtung, daß Zieg-

ler-Natta-Katalysatoren auf Titanbasis Stickstoff absorbieren und zu nitridartigen Produkten reduzieren. Nach Hydrolyse oder Alkoholyse dieser Nitrid-Spezies wird Ammoniak erhalten.

Die Reaktionen zur chemischen Fixierung des Distickstoffs sind in der Regel keine katalytischen Reaktionen, d. h. Ammoniak wird, von wenigen Ausnahmen abgesehen, in stöchiometrischen Verhältnissen zur Metallkonzentration gebildet. Ein weiteres Problem hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit solcher Prozesse bereiten die hohen Kosten der benötigten Reduktionsmittel Natrium-Amalgam, $NaBH_4$ oder Grignard-Reagentien.

Der Bis-(Distickstoff)Molybdän(0)-Komplex, $Mo(N_2)_2(PMePh_2)_4$, liefert nach Alkoholyse 0,66 Äquivalente Ammoniak [329].

Die protolytische Zersetzung des Distickstoff-Komplexes führt über die Protonierung des terminalen N-Atoms zur Spaltung der N≡N-Bindung und zur Bildung des Nitrido-Komplexes. Die Hydrolyse ergibt Ammoniak.

Das koordinativ abgesättigte Metallzentrum ist für eine weitere Anlagerung und Reduktion von N_2 in einer katalytischen Sequenz irreversibel vergiftet.

Modellvorstellungen gehen davon aus, daß es möglich sein sollte, durch Immobilisierung des Nitrido-Komplexes an einer vernetzten Polystyrol-Matrix und durch reduktive Spaltung, sowohl der N≡N- als auch der Mo≡N-Bindung, das niedervalente, koordinativ ungesättigte Molybdän-Zentrum zu regenerieren und zu einer weiteren Anlagerung von Stickstoff-Molekülen zu befähigen[330]. Ein Polymereffekt wurde in diesem Zusammenhang tatsächlich nachgewiesen[330]. Es wurde von verschiedenen Seiten der Versuch unternommen, durch Immobilisierung von Titan-Komplexen, katalytisch

wirkende Systeme zur Stickstoff-Fixierung in aprotischem Medium zu schaffen.

6.1. Stickstoff-Fixierung mit Titanocendichlorid

Niedervalente Metallkomplexe des Ti, V, Cr, Mo und W sind in aprotischem Medium in der Lage, molekularen Stickstoff zu reduzieren. Diese Systeme bestehen im wesentlichen aus zwei Komponenten, nämlich aus der Übergangsmetallverbindung zur Komplexierung und Aktivierung des Distickstoffs und aus dem Reduktionsmittel als Elektronenquelle. In der Regel sind die Reduktionsprodukte nitridähnliche Verbindungen, die sich jedoch von den einfachen Nitriden der Metalle in hohen Oxidationsstufen unterscheiden. Bei der Reaktion von Titanocendichlorid, Cp_2TiCl_2, mit Ethylmagnesiumbromid in Ether bei Raumtemperatur und Normaldruck wird Stickstoff aufgenommen und reduziert[331]. Nach Hydrolyse der Produkte werden 67 mol % NH_3 pro mol Titan entwickelt.

Die Frage nach der Struktur der stickstoff-aktivierenden Spezies konnte auch nach der erfolgreichen Isolierung definierter, meist blau gefärbter Titanocen-Distickstoff-Komplexe[332] nicht schlüssig beantwortet werden. Auch die Oxidationsstufe der aktiven Titanverbindung ist letztlich noch unbestimmt und hängt wohl vom jeweiligen System ab. Van Tamelen und Mitarbeiter[333] nehmen zweiwertige Titanverbindungen als aktiv an, während Maskill und Pratt[334] bzw. Bayer und Schurig[335] nullwertiges Titan als aktive Zwischenstufe postulieren.

Durch die extreme Instabilität der niedervalenten Titanverbindung und aufgrund der sehr starken Metall-Nitrid-Bindung ist eine reversible Regenerierung der aktiven Titan-Spezies in den genannten Systemen nicht möglich.

Für die Verwirklichung einer katalytischen Stickstoff-Fixierung ist demnach die Einführung geeigneter Liganden am Metall, eventuell einer polymeren Matrix, zur Stabilisierung der niedervalenten Titanstufe nötig. Darüberhinaus muß ein Stoff anwesend sein, der die Metall-Stickstoff-Bindung in den Nitrid-Produkten aufsprengt und so die aktive, jetzt stabilisierte Metallverbindung regeneriert. Als Stoffe, die diese Eigenschaft besitzen, können Lewis-Säuren zugesetzt werden. Ein solches katalytisches System besteht dann aus Aluminium als Reduktionsmittel, $AlBr_3$ als Lewis-Säure und $TiCl_4$ als Katalysator[336]. Nach Hydrolyse werden mehrere Hundert mol Ammoniak pro mol Titan gefunden.

Eine andere Art der cyclischen Umsetzung gelingt durch Alkoholyse der Nitrid-Spezies mit Isopropanol. Dabei wird die Titan(IV)-Verbindung quasi reversibel zurückerhalten und steht für eine erneute Reduktion zur Verfügung. Bei einem fünfmaligen Reduktions-Alkoholyse-Prozeß unter molekularem Stickstoff werden 340 mol % NH_3 pro mol Titan freigesetzt[337].

6.2. Stickstoff-Fixierung mit polymeren Titankomplexen

In jüngster Zeit werden sowohl von Grubbs und Brubaker[180)183)] als auch von Tsuchida et al.[338] an lösliches und an vernetztes Polystyrol gebundene Metallkomplexe zur Stickstoff-Fixierung eingesetzt.

E. Tsuchida[339)-341)] gelang die katalytische Reduktion des molekularen Stickstoffs mit polymergebundenen Titanocenverbindungen in THF mit Naphthalin-Lithium als Reduktionsmittel. Die Ausbeuten an Ammoniak lagen nach Alkoholyse zwischen 10 und 800 mol NH_3 pro mol Titan. Als wesentliche Pa-

rameter bezüglich der Ammoniak-Ausbeute werden die Art und der Vernetzungsgrad der Polystyrol-Matrix, die Art des Reduktionsmittels und die Titanbeladung des polymeren Trägers diskutiert. Die polymere Matrix stabilisiert die aktive Titanstufe, sodaß der polymere Distickstoff-Komplex gebildet werden kann. Ob das polymere Titanocensystem jedoch katalytisch wirksam ist, hängt von der Art des gebildeten Distickstoff-Komplexes ab. Wird die Ausbildung eines zweikernigen N_2-Komplexes bevorzugt, so wirkt das System nicht katalytisch und das NH_3/Ti-Verhältnis wird maximal zwei.

Wird über die zu verändernden Parameter die Bildung eines mononuclearen Distickstoff-Komplexes begünstigt, so wirkt das System katalytisch.

Bei steigendem Vernetzungsgrad und fallender Titankonzentration wächst die Wahrscheinlichkeit zur Bildung des einkernigen N_2-Komplexes und damit die Ammoniak-Ausbeute.

Damit der katalytische Prozeß nicht zum Erliegen kommt, muß durch Zugabe einer "Aktivsubstanz" die Titan-Nitrid-Bindung immer wieder aufs neue gespalten werden, um auf diese Weise das Aktivzentrum ständig zu regenerieren. Aufgrund der grossen Affinität zum Stickstoff haben sich elementares Lithium[339)] und niedervalente Magnesium-Verbindungen[222)] als Aktivsubstanzen bewährt. Im Idealfall wird der katalytische Zyklus erst durch Hydrolyse oder Alkoholyse unterbrochen. Das über einen Polyoxyethylen-Spacer immobilisierte Titanocensystem, PS-g-POE-Cp_2TiCl, sollte ebenfalls zur Aktivierung des molekularen Stickstoff befähigt sein.

Bei der Wahl des Reduktionsmittels ist bei diesen Spacersystemen die Labilität der polymeren Ether- bzw. Benzyletherbindung zu berücksichtigen. Naphthalin-Natrium und n-BuLi scheiden als Reduktionsmittel aus, da diese die

Polyetherkette bzw. die Benzyletherbindung bereits bei Raumtemperatur spalten. Der eigentliche Katalysator wird auf diese Weise zerstört. Grignard-Reagentien sind hierbei die Reduktionsmittel der Wahl.

6.2.1. Stickstoff-Fixierung mit PS-g-POE-Titankomplexen

Die dargestellten Katalysatorsysteme PS-g-POE-Cp_2TiCl (Katalysator Nr. 2, 3, 5; Tabelle 18) wurden zur Stickstoff-Fixierung in aprotischem Medium eingesetzt.

Die titanhaltigen Pfropfcopolymere werden mit EtMgBr in THF unter Stickstoff bei Normaldruck und Raumtemperatur umgesetzt. Die Reduktion der spacergebundenen Titankomplexe gelingt mit EtMgBr in allen Fällen gut. Es wird keine Spaltung der Polyetherkette beobachtet. Das Grignard-Reagens wird nach dem üblichen Verfahren hergestellt und ist als THF-Lösung unter Argon monatelang haltbar. Vor Gebrauch wird der Gehalt durch Titration bestimmt[342].

Die hellgelben, titanbeladenen Copolymere verfärben sich nach Zugabe des Reduktionsmittels, wie ihre niedermolekularen Analoga, sukzessive über grün nach tiefviolett bis schwarz. Die Reduktion ist reversibel, denn nach Zugabe von Isopropanol (i-PrOH) unter Stickstoff oder Argon tritt erneut Farbwechsel ein und es wird ein hellgelbes Polymer zurückerhalten. Die Ausbeute an Ammoniak nach Isopropanolyse bzw. saurer Hydrolyse wurde durch Kjeldahl-Destillation bestimmt. Es konnte gezeigt werden, daß die NH_3-Ausbeute entscheidend von der Titanbeladung abhängig ist.

Tabelle 19: Das System PS-g-POE-$Cp_2TiCl/EtMgBr/N_2$

Katalysator Nr. a)	M_M/OHZ %	Ausbeute mmol NH_3/g Katalysator	mol NH_3/mol Titan
2	4	0,184	39,5[222)]
3	13	0,605	38,5
5	92	-	-

a) siehe Tabelle 18

Signifikante Unterschiede ergeben sich für die Katalysatoren mit hoher und mit niedriger Titanbeladung.

Nach Reduktion erscheint der niederbeladene Katalysator (Nr. 3) braunschwarz, während der hochbeladene Titankatalysator (Nr. 5) intensiv violett gefärbt ist. Das tiefviolett gefärbte Harz reagiert nicht mit Isopropanol. Es ist erst durch saure Hydrolyse mit 0,1 n HCl reoxidierbar und liefert keinen Ammoniak. Demgegenüber wird der niederbeladene Katalysator nach der Reaktion mit N_2 mit Isopropanol reoxidiert und man findet 38,5 mol NH_3 pro mol Titan. Aufgrund dieser Ergebnisse kann geschlossen werden, daß die Bildung des mononuclearen Distickstoff-Komplexes im System PS-g-POE-Cp_2TiCl die Grundvoraussetzung zur Reduktion des molekularen Stickstoff darstellt. Bei hoher Beladung an aktiven Titanzentren ist die Bildung eines zweikernigen, polymeren N_2-Komplexes bevorzugt. Dieser ist stabil gegen Alkoholyse und zerfällt erst nach saurer Hydrolyse unter Verlust der N_2-Einheit.

Im Gegensatz dazu verhindert die niederbeladene polymere Matrix die Bildung des binuclearen N_2-Komplexes. Der einkernige N_2-Komplex wird bevorzugt gebildet und durch EtMgBr reduziert. Nach Alkoholyse der Nitridspezies wird Ammoniak erhalten. Das vorgestellte System wirkt demnach

katalytisch. Niedervalente Magnesiumverbindungen dürften dafür verantwortlich sein, daß die Ti-Nitrid-Bindung gespalten wird und auf diese Weise das katalytisch aktive Titanzentrum für die weitere N_2-Anlagerung und N_2-Reduktion zur Verfügung steht. Es ist leicht einzusehen, daß die Ammoniak-Synthese nach dem obigen Modell nicht von technischem Interesse ist. Dies liegt zum einen an den relativ niedrigen Ammoniak-Ausbeuten und zum anderen an der Kostspieligkeit der notwendigen Reduktionsmittel. Selbst das bisher erfolgreichste katalytische System auf Molybdän-Basis und Natrium-Amalgam als Reduktionsmittel liefert nur 1200 mol Ammoniak pro mol Metall[343].

Von wirtschaftlichem Interesse könnte ein System sein, das beim Durchleiten von Stickstoff und Wasserstoff die Bildung von Ammoniak unter milden Bedingungen katalysiert, der Wasserstoff demnach als Reduktionsmittel fungiert. Eine katalytische Hydrierung des molekularen Stickstoff wurde bis heute nicht gefunden. Wasserstoff inhibiert in den meisten Fällen die Fixierung, da er mit dem N_2-Molekül um die freien Koordinationsplätze am Metallzentrum konkurriert. Reduzierte, koordinativ ungesättigte Titankomplexe sind als Hydrierkatalysatoren und darüberhinaus vor allem als Polymerisationskatalysatoren aktiv.

Für die polymeren Titankatalysatoren Nr. 2, 4, 5 wurde eine polymerisationsauslösende Wirkung bei Methylmethacrylat (MMA) nachgewiesen. Die erhaltenen PMMA-Proben sind jedoch von der polymeren Katalysatormatrix sehr schlecht abzutrennen. Die Extraktion des Homopolymers mit $CHCl_3$ und Toluol am Soxhlet ist auch nach 30 Tagen noch nicht quantitativ. Aus den 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektren wird deutlich, daß das erhaltene PMMA vollkommen ataktisch aufgebaut ist[344]. Beim Eindampfen gelöster Proben fällt das Polymer amorph und durchsichtig an.

Die PS-g-POE-Titankomplexe Nr. 2, 4, 5 zeigen nach Reduktion keine Aktivität bei der Hydrierung von Cyclohexen unter Normalbedingungen. Dagegen sind die dargestellten PS-g-POE-Metallkatalysatoren auf Pd- und Rh-Basis (Tabelle 18) aktive Hydrierkatalysatoren.

7. Katalytische Hydrierung

Zu den wichtigsten und nützlichsten synthetischen Methoden zur kontrollierten Umwandlung organischer Verbindungen zählt die katalytische Hydrierung.[345] Die Möglichkeiten der Anwendung im Industrie- und Labormaßstab sind vielseitig und mannigfaltig.

Katalytische Hydrierungen sind Reaktionen, bei denen molekularer Wasserstoff durch Katalysatoren aktiviert und auf reduzierbare Substrate übertragen wird.

Unter Hydrogenolyse versteht man die reduktive Spaltung der C-Heteroatom- bzw. der Heteroatom-Heteroatom-Bindung mit Hilfe von aktiviertem Wasserstoff. Als Beispiel sei die C-O-Hydrogenolyse in Benzylethern und Benzylestern genannt.

Als Hydrierkatalysatoren sind vor allem die Metalle Pd, Pt, Rh, Ru, Ni, Co, Fe, Re und Cu am gebräuchlichsten. Einige Metallkatalysatoren haben ausgesprochene Wirkungsschwerpunkte.

Palladium-Trägerkatalysatoren sind die Katalysatoren der Wahl für die Hydrierung von C-C-Mehrfachbindungen und für die meisten Hydrogenolysen. Bei höheren Drücken werden auch Aromaten hydriert.

Rhodium-Katalysatoren eignen sich im allgemeinen, neben Ru und Pt, besser als alle anderen zur Hydrierung von Aromaten und Heteroaromaten unter Normalbedingungen.

Ruthenium bewährt sich außerdem bei der Hydrierung von aliphatischen Aldehyden und Ketonen, speziell bei Zuckern.

Praktisch alle hydrierbaren Gruppen können mit Nickelkatalysatoren bei höheren Drücken und höheren Temperaturen hydriert werden.

Bei der Hydrierung von Nitrilen ist Kobalt dem Nickel überlegen, während es gegenüber C=C-Doppelbindungen relativ inaktiv ist.

Einfluß auf den Hydrierverlauf nehmen die Art und Menge des Katalysators, die Temperatur, der Druck, das Lösungsmittel und die Rührgeschwindigkeit. Durch gezielte Variation der Bedingungen gelingen selektive, partielle und stereospezifische Hydrierungen.

Alternativmethoden zur katalytischen Hydrierung sind die Reduktion mit anorganischen und organischen Reduktionsmitteln, sowie die elektrochemische und biochemische Reduktion.

Bei Heterogenkatalysatoren erfolgt die Umsetzung nach Adsorption der Reaktionspartner an der Kontaktoberfläche.

Als Katalysatoren für die homogene Hydrierung[346)] dienen lösliche Übergangsmetallkomplexe, die sowohl den molekularen Wasserstoff als auch das zu hydrierende Substrat durch Koordination aktivieren.

Katalytische Hydrierungen verlaufen im allgemeinen stereospezifisch als cis-Additionen des am Katalysator adsorbierten bzw. koordinierten Wasserstoffs. Je nach den Reaktionsbedingungen können jedoch cis/trans-Umlagerung, Doppelbindungswanderung und ähnliche Folge- und Nebenreaktionen auftreten.

Großtechnisch bedeutende Hydrierprozesse, bzw. Prozesse, die unter Anwesenheit von Wasserstoff und Metallkatalysator ablaufen, sind die Ammoniak-Synthese nach Haber-Bosch, die Synthese von Methanol aus Synthesegas, die Hydroformylierung von Olefinen zu Oxo-Aldehyden und die Synthese von Kohlenwasserstoffen nach Fischer-Tropsch.

Bei der Hydrierung von Olefinen ist vor allem die Öl- und Fettsäure-Hydrierung von Bedeutung.

Aromaten wie Benzol oder Phenol werden technisch zu Cyclohexan bzw. Cyclohexanon und Cyclohexanol hydriert.

Die Hydrierung der Aldehyde der Oxosynthese liefert Oxoalkohole, die wichtigsten Rohstoffe zur Weichmacherherstellung.

Die großtechnische Herstellung von Aminen beruht auf der Hydrierung von Nitrilen und (aromatischen) Nitroverbindungen.

Ein weiterer wichtiger Hydrierprozeß stellt die Produktion von H_2O_2 nach dem Anthrachinon-Verfahren dar.

Bei der Gewinnung von Riech- und Aromastoffen und von Zuckeralkoholen (Sorbit, Mannit, Xylit) sind Hydrierprozesse von grundlegender Bedeutung.

Geeignete Kontakte zur selektiven Hydrierung im Labormaßstab von Alkinen, Alkenen, Carbonsäuren und deren Derivate, von Aldehyden und Ketonen, von Aromaten, der Hydrazone, Oxime und Imine, von Nitrilen und von Nitrogruppen werden referiert.[345)]

7.1. Polymergebundene Hydrierkatalysatoren

Lösliche, makromolekulare Metallkomplexe zur Hydrierung in homogener Phase wurden bereits erwähnt[185)186)188)-191)194)].

In den siebziger Jahren wurden zum ersten Mal die Übergangsmetallkomplexe Bis-(Benzonitril)-dichloropalladium (II), $PdCl_2 \cdot 2PhCN$, und $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ über kovalente Bindung an Ionenaustauscherharzen immobilisiert und als Hydrierkatalysatoren verwendet[165)347)].

In der Folgezeit war die mit Phosphangruppen funktionalisierte, vernetzte Polystyrol-Matrix neben Kieselgel der am meisten verwendete Träger zur Immobilisierung von Homogenkatalysatoren.

Bereits 1971 immobilisieren R. H. Grubbs[350] bzw. J. P. Collman und L. S. Hegedus[348] den Wilkinson-Katalysator $(PPh_3)_3RhCl$[352] an der modifizierten PS/DVB-Matrix und vergleichen dessen Hydrierverhalten mit dem niedermolekularen Vorläufer.

R. H. Grubbs und C. H. Brubaker[177][179] führen 1973 den polymergebundenen Cyclopentadienyl-Liganden zur Heterogenisierung aktiver Hydrierkatalysatoren auf Titanbasis ein.

Seit dieser Zeit ist das Interesse an der Heterogenisierung von Homogenkatalysatoren zur Hydrierung, Hydroformylierung usw. geradezu sprunghaft angestiegen. Allein C. U. Pittman Jr.[60][61][176] hat zu diesem Thema seit 1971 mindestens zehn Übersichtsartikel veröffentlicht. Die Fälle, in denen der polymere Hydrierkatalysator sein niedermolekulares Gegenstück in der Aktivität übertrifft, werden von E. Tsuchida[173] diskutiert.

Als Ankergruppen ('interlayer substituents') zur Verknüpfung von Matrix und Metallkomplex werden neben der Phosphangruppe in zunehmendem Maße die Anthranilsäure-Gruppierung[353], 1,3-Diketone[354], Carboxylate[355] sowie Pyridyl- und Bipyridyl-Reste[356] verwendet.

Die so funktionalisierten Polymere werden nach Beladung mit Metallkomplexen als Hydrierkatalysatoren eingesetzt.

Eine Übersicht polymergebundener Katalysatoren auf der Basis von Polyacrylnitril, Polyvinylpyridin, Cellulose, Polyaminosäuren, PMMA und anderen findet man bei C. P. Tsonis[175], C. U. Pittman Jr.[349], W. Dawydoff[169] und C. Carlini[171].

7.2. Pfropfcopolymere als Träger für Hydrierkatalysatoren

Es gibt nur wenige Beispiele, bei denen Hydrierkatalysatoren über eine polymere Seitenkette an der Trägermatrix immobilisiert werden.

Dies ist umso erstaunlicher, als bei der Immobilisierung von Phasen-Transfer-Katalysatoren[201] und von Enzymen[158] Spacereffekte bezüglich der Steigerung der relativen Aktivität des heterogenisierten Katalysators nachgewiesen werden konnten.

J. M. Brown und H. Molinari[323] finden bei einem über einen C_{11}-Spacer immobilisierten Rh-Katalysator für die Hydrierung von Okten-1 eine mit dem niedermolekularen Homogenkatalysator vergleichbare Aktivität. Eine erhöhte Fluidität der PS/DVB-Matrix mit Spacerarm wird nachgewiesen.

An Kieselgel gebundene Polyacrylnitril-Pd-, Polyvinylpyrrolidon-Pd- und Polymethacrylsäure-Pd-Komplexe können zur Hydrierung von Alkenen und aromatischer Nitrogruppen verwendet werden[318)-320].

W. Doll[220] hydriert Pentin-2 mit PS-g-POE-Benzonitril-Palladium.

Die Mechanismen zur Aktivierung des molekularen Wasserstoffs und des Substrats in der Koordinationssphäre des Homogenkatalysators werden ausführlich beschrieben[346] und sollen hier nicht näher diskutiert werden.

7.2.1. Durchführung der Hydrierungen

Durch die Heterogenität des Katalysators und der daraus erwachsenden analytischen Probleme ist die Konstitution bzw. die Ligandensphäre des Metallkomplexes in der polymeren Trägermatrix unbekannt und die Konstitution und Oxidationsstufe des katalytisch aktiven Metallzentrums unbestimmt.

Die experimentelle Durchführung der Hydrierung mit den unlöslichen, polymergebundenen Katalysatoren ist einfach. Wichtig ist die sorgfältige Wasserstoff-Konditionierung des polymeren Katalysators in Abwesenheit des Substrates. In einem Hydriergefäß mit Gasbürette wird der spacerimmobilisierte Katalysator zunächst unter Argon in dem entsprechenden Lösungsmittel gequollen. Der Kolbeninhalt wird unter Rühren mehrmals evakuiert und mit Wasserstoff gespült.

Die Metalle Pd und Rh werden in der Wasserstoff-Atmosphäre reduziert und die ursprünglich rotbraun gefärbten Katalysatoren verfärben sich nach braunschwarz. Polymere Kobalt- und Nickelkatalysatoren werden mit etwas $NaBH_4$ oder BH_3·THF im Hydriergefäß reduziert.

Man unterbricht das Rühren und gibt das zu hydrierende Substrat in flüssiger oder gelöster Form über ein Septum zu dem wasserstoffaktivierten, polymeren Metallkomplex-Katalysator. Unter intensivem Rühren erfolgt nun die Substrataktivierung und Produktbildung.

Der H_2-Verbrauch kann an der Gasbürette abgelesen und zeitlich verfolgt werden. In regelmäßigen Abständen werden über das Septum Proben entnommen und mit Hilfe der GLC analysiert.

Nach dem Hydrierprozeß kann der unlösliche Katalysator durch einfaches Abfiltrieren vom Produkt abgetrennt, gewaschen und wiederverwendet werden. Metallauswaschung, 'leaching', wird nicht beobachtet. Das Filtrat ist farblos und klar. Abgesehen von eventuellen Verlusten an Katalysatormenge durch den Filtrierprozeß treten bei der Recyclisierung der Katalysatoren keine nennenswerten Aktivitätsverluste auf. Die Ergebnisse bezüglich Aktivität und Selektivität sind hinreichend gut reproduzierbar.

Im kontinuierlichen Betrieb kann das Substrat fortwährend zugetropft und das Produkt sukzessive abgetrennt werden.

7.3. Partielle Hydrierung von Alkinen

Bei der katalytischen Hydrierung wird die C≡C-Dreifachbindung der Alkine unter milden Bedingungen stufenweise abgesättigt. Synthetisch wertvoll ist die partielle Hydrierung zu Olefinen. Die vollständige Hydrierung zu Alkanen wird meist bereits dadurch behindert, daß das noch nicht vollständig umgesetzte Alkin besser als das bereits gebildete Alken mit dem katalytisch aktiven Zentrum koordiniert. Die Hydrierung kann demnach auf der Alkenstufe abgebrochen werden. Primärprodukte bei der partiellen Hydrierung von Alkinen sind, besonders bei geringen Substratumsätzen, cis-Alkene. Oft stellen sich jedoch thermodynamisch gesteuerte cis/trans-Gleichgewichte ein, sodaß bei hohem prozentualem Substratumsatz die cis-Selektivität je nach Katalysatorgüte mehr oder weniger stark abnimmt.

Palladium-Katalysatoren ergeben im allgemeinen gute Ergebnisse.

Die Hydrierung von Alkenen und Alkinen mit polymergebundenem Pd beschreibt S. Teranishi[357]. Die polymeren Pd-Komplexe sind aktiver als die entsprechenden Homogenkatalysatoren. Mit $PdCl_2$ als Katalysator und POE_{400} als Cosolvens wird bei der Hydrierung von Tolan eine gegenüber Pd/C wesentlich erhöhte cis-Selektivität bezüglich der Bildung von cis-1,2-Diphenylethen beobachtet[358]. Die partielle Hydrierung von 3-Hexin-1-ol führt zu cis-3-Hexen-1-ol, dem sogenannten "Blätteralkohol", der in kleineren Mengen in nahezu allen grünen Pflanzenteilen vorkommt. Das farblose Öl mit dem typischen Geruch nach frisch geschnittenem Gras wird in Parfums verwendet[386].

Pentin-2 ist als Substrat für die vergleichende Untersuchung des Hydrierverhaltens verschiedener, an Pfropfcopolymeren immobilisierter Metallkomplexe geeignet. Durch gas-chromatographische Dampfraumanalyse ('Headspace Injection') werden,

ohne großen Eingriff in die Hydrierkinetik, die interessierenden flüchtigen Komponenten Pentin-2, cis-Penten-2, trans-Penten-2, Penten-1 und n-Pentan erfaßt. Die Headspace-GLC-Analyse erlaubt die bequeme Bestimmung der Produktzusammensetzung mit der Zeit. Die Isomerisierung des Alkens zu Penten-1 wurde in keinem Fall beobachtet. Die prozentuale Bildung von cis-Penten-2, im Vergleich zum prozentualen Umsatz von Pentin-2, dient als Sonde zur Bestimmung der besonderen Selektivität des spacerimmobilisierten Katalysators.

Ob der polymere Katalysator überhaupt hydrieraktiv ist, ergibt sich aus der Testhydrierung von Cyclohexen.

7.3.1. Hydrierung mit PS-g-POE-Metallkatalysatoren

Die dargestellten PS-g-POE-Metallkomplexe auf der Basis von Kobalt (Kat. Nr. 6), Rhodium (Kat. Nr. 7), Nickel (Kat. Nr. 10) und Palladium (Kat. Nr. 11, 12) werden für die Hydrierung von Pentin-2 eingesetzt. Man hydriert bei Raumtemperatur und 1 atm H_2.

Langsam und wenig selektiv verläuft die Hydrierung von Pentin-2 mit PS-g-POE_{7000}-Pd (Kat. Nr. 11).

Tabelle 20: Hydrierung von Pentin-2 mit Pd-Kat. Nr. 11

Zeit (min)	ml H_2/min	Umsatz %	Produkte (%) Penten-2 cis-	Penten-2 trans-	n-Pentan	cis-Selektivität % a)
15	0,13	20	20	-	-	100
30	0,1	30	25	5	-	83
45	0,1	35	7	16	12	20
60	0,1	45	3	15	27	7
75	0,1	50	1	12	37	2

a) cis-Selektivität = (cis-Penten-2/Umsatz) x 100

500 mg Kat. Nr. 11 (0,64 Gew. % Pd) ≙ 3,2 mg Pd ≙ 0,03 mmol Pd
0,5 mmol Pentin-2 30 ml Toluol

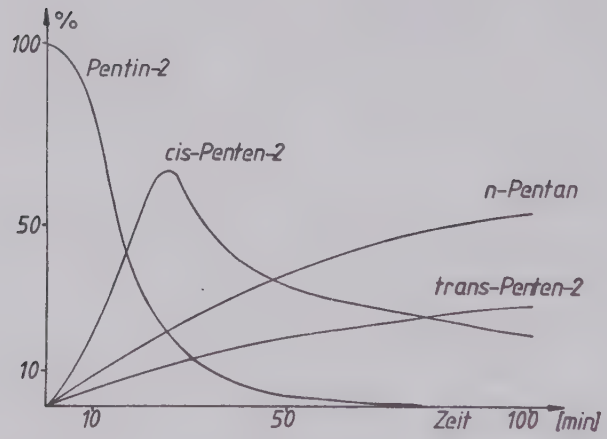
Schneller und selektiver verläuft die Hydrierung von Pentin-2 mit PS-g-POE_{7000}-Rh (Kat. Nr. 7).

Tabelle 21: Hydrierung von Pentin-2 mit Rh-Kat. Nr. 7

Zeit (min)	ml H_2/min	Umsatz %	Produkte (%) Penten-2 cis-	Penten-2 trans-	n-Pentan	cis-Selektivität %
10	0,2	20	20	-	-	100
20	0,25	70	54	-	16	77
30	0,23	87	54	11	22	62
40	0,2	93	39	18	36	42
75	0,13	99	26	25	48	26
100	0,1	100	19	28	53	19

500 mg Kat. Nr. 7 (1,24 Gew. % Rh) ≙ 6,2 mg Rh ≙ 0,06 mmol Rh
0,5 mmol Pentin 2 30 ml Toluol

Abbildung 12: Hydrierung von Pentin-2 mit Rh-Kat. Nr. 7



Die Aktivität und Selektivität wird durch Benzonitril-Liganden im System PS-g-POE_{7000}-Pd (Kat. Nr. 12) wesentlich erhöht.

Tabelle 22: Hydrierung von Pentin-2 mit Pd-Kat. Nr. 12

Zeit (min)	ml H_2/min	Umsatz %	Produkte (%) Penten-2 cis-	trans-	n-Pentan	cis-Selektivität %
10	1,1	91	84	-	7	92
20	0,6	97	52	33	12	54
30	0,4	99	47	36	16	47

100 mg Kat. Nr. 12 (1,28 Gew. % Pd) ≙ 1,3 mg Pd ≙ 0,01 mmol Pd
0,5 mmol Pentin-2 30 ml Toluol

Aktive Hydrierkatalysatoren werden aus Co(II)- und Ni(II)-Salzen und $NaBH_4$ als Reduktionsmittel und Komplexligand erhalten[359].

Die Systeme PS-g-POE_{7000}-Co (Kat. Nr. 6) und PS-g-POE_{7000}-Ni (Kat. Nr. 10) sind in Toluol durch Zugabe von $NaBH_4$/Alkohol reduzierbar, zeigen jedoch keine Aktivität bei der Hydrierung von Cyclohexen und Pentin-2.

Reduziert man mit dem Boran-THF-Komplex, $BH_3 \cdot THF$, so gelingt die, allerdings sehr langsam verlaufende Hydrierung von Cyclohexen und Pentin-2. Die polymeren Katalysatoren auf Nickel- und Kobalt-Basis zeigen eine erstaunlich hohe Selektivität bezüglich der Bildung von trans-Penten-2.

Tabelle 23: Hydrierung von Pentin-2 mit polymerem Kobalt und Nickel

Katalysator Nr.	Umsatz %	Produkte (%) Penten-2 cis-	trans-	n-Pentan	trans-Selektivität %
6	92	-	70	22	76
10	94	-	75	19	80

300 mg Katalysator 2 mmol $BH_3 \cdot THF$ Hydrierzeit: 12 Stunden
1 mmol Pentin-2 30 ml Toluol

7.3.2. Hydrierung mit PS/DVB-CH_2CN-Palladium

Um Spacereffekte bezüglich der Hydriergeschwindigkeit und Selektivität spacerimmobilisierter Pd-Katalysatoren abschätzen zu können, wurde der Pd-Benzonitril-Komplex, $PdCl_2 \cdot 2PhCN$, ohne polymere Seitenkette über Nitrilliganden direkt mit der vernetzten Matrix verknüpft und in seiner Aktivität mit den Spacersystemen verglichen.

Ein solcher Vergleich ist nicht streng zu führen und muß als Näherung betrachtet werden, da die Ligandensphäre am Metallkatalysator jeweils verschieden ist. Als Modellkatalysatoren wurden die polymeren Tolunitril-Pd-Komplexe hergestellt.

Durch Umsetzung von chlormethyliertem, vernetztem Polystyrol PS/DVB-CH_2Cl (15,4 % RS), mit Natriumcyanid in DMF bei 80° C erhält man in quantitativer Ausbeute das entsprechende Nitrilpolymer PS/DVB-CH_2CN[360]. Die IR-Absorption der CH_2Cl-Gruppe ist verschwunden. Neu ist die Nitrilbande bei 2280 cm^{-1}.

Der polymere Tolunitril-Pd-Komplex wird durch einfache Ligandenaustauschreaktion des polymeren Benzylcyanid, PS/DVB-CH_2CN, mit $PdCl_2 \cdot 2PhCN$ dargestellt.

$$PS/DVB\text{-}CH_2Cl + NaCN \longrightarrow PS/DVB\text{-}CH_2CN + NaCl$$

$$PS/DVB\text{-}CH_2CN + PdCl_2 \cdot 2PhCN \longrightarrow PS/DVB\text{-}CH_2CN \cdot PdCl_2 \cdot PhCN + PhCN$$

Das Nitrilpolymer, PS/DVB-CH_2CN, läßt sich, annähernd der obigen Stöchiometrie, mit Palladium beladen. Es ergibt sich aus dem N-Gehalt des Copolymers ein Gehalt an Nitrilgruppen von 1,32 mmol CN/g Harz. Bei quantitativer Pd-Beladung nach obiger Gleichung entspräche dies 140 mg Pd/g Harz bei einem Verhältnis PS/DVB-CH_2CN zu Palladium von 1 : 1.

Gefunden wurden 104 mg Pd/g Harz bei maximaler Beladbarkeit. Dies entspricht einer Pd-Beladung von 74 % bei einem Verhältnis polymeres Tolunitril/Pd = 1 : 0,74.

Zu berücksichtigen ist zum einen, daß eventuell nicht alle Nitrilgruppen im vernetzten Harz zugänglich sind und zum anderen die Möglichkeit zur Komplexierung über 'site-site interaction' gemäß

$$PS/DVB\text{-}CH_2CN + 1/2\ PdCl_2 \cdot 2PhCN \longrightarrow PS/DVB\text{-}CH_2CN \cdot (PdCl_2)_{1/2} + PhCN$$

und einem Verhältnis polymeres Tolunitril/Pd = 2 : 1.

Aufgrund der großen Komplexierungstendenz des polymeren Tolunitrils, lassen sich Pd-Katalysatoren mit 1 Gew. % Pd, 3,5 Gew. % Pd und 10 Gew. % Pd bequem herstellen und in ihrer Aktivität, in Abhängigkeit von der Beladung, vergleichen.

Bei der partiellen Hydrierung von Pentin-2 mit den PS/DVB-CH_2CN-Pd-Katalysatoren wird eine gegenüber den PS-g-POE-Pd-Katalysatoren erhöhte Aktivität und cis-Selektivität, bei quantitativen Substratumsätzen, festgestellt. Das Ausmaß der Beladung der PS/DVB-CH_2CN-Matrix an Palladium hat, bei konstantem Verhältnis von Substrat zu Metall, keinen signifikanten Einfluß auf die Hydriergeschwindigkeit und die Selektivität.

Bei Basenzusatz nimmt die Hydriergeschwindigkeit zu, die cis-Selektivität nimmt ab.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 24 zusammengefaßt. Die in Klammern gesetzten Werte geben die Verhältnisse bei Zusatz von fünf Tropfen 0,5 n ethanolischer Kalilauge wieder. Hydriert werden jeweils 1 mmol Pentin-2 in 15 ml Toluol mit 1 mg Palladium.

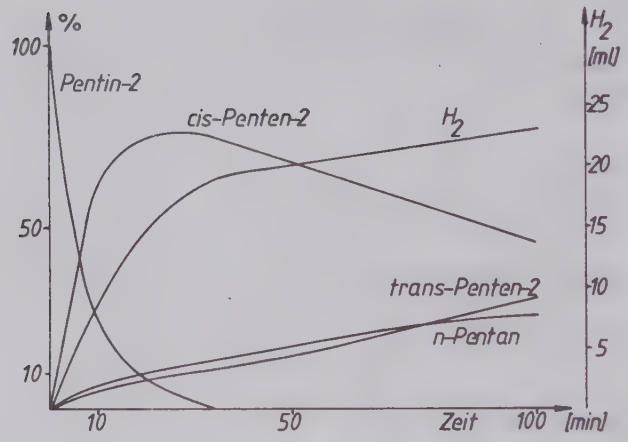
In Abbildung 13 ist der Hydrierverlauf für das quantitativ beladene Nitrilpolymer dargestellt (10 Gew. % Pd).

Aus dem Kurvenverlauf bei Basenzusatz wird eine beschleunigte cis/trans-Isomerisierung deutlich.

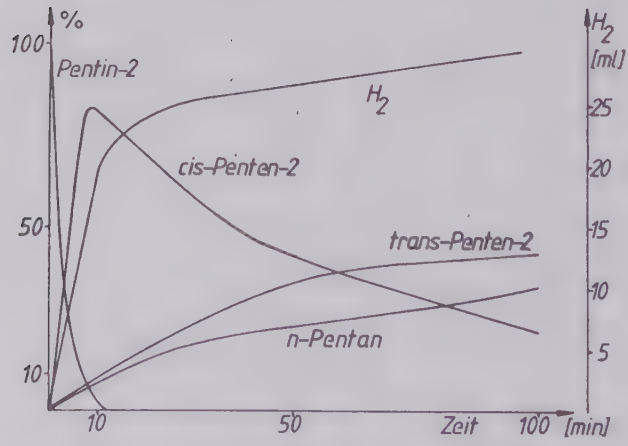
Tabelle 24: Hydrierung von Pentin-2 mit PS/DVB-CH_2CN-Palladium

Zeit (min)	ml H_2/min	Umsatz %	Produkte (%) Penten-2 cis-	trans-	n-Pentan	cis-Selektivität %
100 mg Katalysator (1 Gew. % Pd) ≙ 1 mg Pd ≙ 0,01 mmol Pd						
10	1,4	89	77	5	7	86
20	1,0	97	82	7	8	84
30	0,7	100	73	14	13	73
40	0,56	100	53	27	20	53
60	0,4	100	44	32	24	44
80	0,3	100	35	37	28	35
(10	1,65	96	77	8	11	80)
(20	1,06	100	71	14	15	71)
(30	0,75	100	60	22	18	60)
(40	0,58	100	52	27	21	52)
(60	0,4	100	38	35	27	38)
(80	0,31	100	30	39	31	30)
28 mg Katalysator (3,5 Gew. % Pd) ≙ 1 mg Pd ≙ 0,01 mmol Pd						
10	0,8	78	63	6	9	81
20	0,7	82	64	8	10	78
40	0,44	99	71	13	15	72
60	0,3	100	59	21	20	59
80	0,24	100	47	28	25	47
100	0,2	100	40	32	28	40
120	0,17	100	34	35	31	34
(10	1,5	100	71	18	11	71)
(20	0,9	100	45	34	21	45)
(30	0,7	100	31	41	28	31)
(50	0,47	100	21	45	34	21)
(80	0,3	100	12	45	43	12)

Abbildung 13: Hydrierung von Pentin-2 mit PS/DVB-CH_2CN-Palladium,10 mg Katalysator (10 Gew. % Pd)
ohne Basenzusatz



mit Basenzusatz



7.3.3. Hydrierung mit PS-g-PIB_{5000}-Palladium

Unterschiede im Hydrierverhalten sind bei Metallkatalysatoren zu erwarten, die nicht, wie beim PS-g-POE-System, über eine hydrophile, sondern über eine lipophile polymere Seitenkette an der PS/DVB-Trägermatrix immobilisiert sind.

Das aus rein lipophilen Bausteinen zusammengesetzte Pfropfcopolymer PS-g-PIB_{5000} kann als Träger für Pd-Katalysatoren verwendet werden.

Das Hydrierverhalten des polymeren Katalysators mit lipophiler Seitenkette wird bei der Hydrierung von Pentin-2 untersucht.

Das Pfropfcopolymer PS-g-PIB_{5000} (Polymer Nr. 13; Tabelle 8) wird mit $PdCl_2 \cdot PhCN$ unter Zugabe von Triethylamin umgesetzt. Der erhaltene PS-g-PIB_{5000}-Pd-Katalysator enthält bei maximaler Beladung 0,4 Gew. % Palladium (4 mg Pd/g Copolymer).

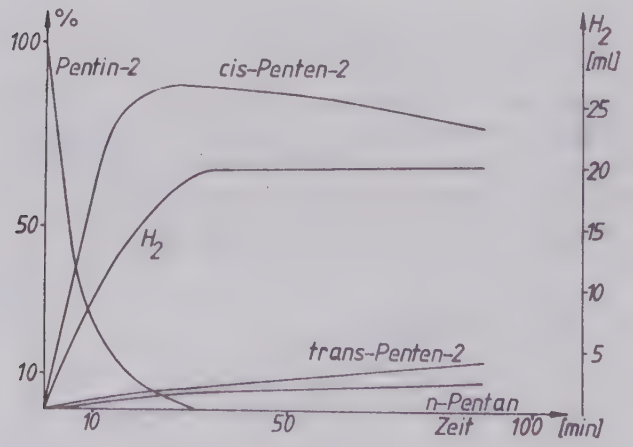
Die Hydrierung von Pentin-2 verläuft schnell und äußerst selektiv zum cis-Penten-2. Die Hydrierkurve zeigt einen deutlichen Knick nach Aufnahme von einem Äquivalent H_2. Die cis/trans-Isomerisierung und die Weiterhydrierung des Olefins sind in ihrer Geschwindigkeit zu vernachlässigen. Die cis-Selektivität bleibt auch im Überhydrierbereich, nach quantitativem Pentin-Umsatz, über längere Zeit erhalten.

Tabelle 25: Hydrierung von Pentin-2 mit PS-g-PIB_{5000}-Pd

Zeit (min)	ml H_2/min	Umsatz %	Produkte (%) Penten-2 cis-	Penten-2 trans-	n-Pentan	cis-Selektivität %
15	0,85	88	81	4	3	92
30	0,63	99	88	6	5	89
60	0,33	100	85	9	6	85
90	0,22	100	78	14	8	78
120	0,17	100	69	21	10	69

100 mg Kat. (0,4 Gew. % Pd) ≙ 0,4 mg Pd ≙ $3{,}7 \cdot 10^{-3}$ mmol Pd
1 mmol Pentin-2 30 ml Toluol

Abbildung 14: Hydrierung von Pentin-2 mit PS-g-PIB_{5000}-Pd



7.3.4. Hydrierung mit vernetztem Pd-Benzonitril-PVP

Das vernetzte, unlösliche Polyvinylpyrrolidon-Gel (Polymer Nr. 40) eignet sich, ebenso wie lösliches PVP, zur Bindung von Metallkomplexen. Zur Darstellung der heterogenisierten Katalysatoren wird das in Isopropanol gequollene PVP-Gel mit der entsprechenden Metallkomplex-Lösung umgesetzt.

Im Fall des Bis-(Benzonitril)-dichloropalladium(II), $PdCl_2 \cdot 2PhCN$, läßt sich die Beladung des Gels an Palladium bis zu maximal 1 Gew. % Palladium (10 mg Pd/g Gel) gezielt einstellen. Die Beladung an Pd- Komplex entspricht der bei löslichem PVP[190].

Nach Reduktion in einer H_2-Atmosphäre ist der, auch in situ herstellbare, unlösliche PVP-Pd-Katalysator hydrieraktiv.

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten und um eine möglichst gleichmäßige Metallverteilung über das Gel zu erreichen, ist es unbedingt erforderlich, das Gel vor der Beladung mit Metallkomplex zwölf Stunden in Alkohol quellen zu lassen.

Die Hydrierung von Pentin-2 verläuft rasch und selektiv. Nach der Aufnahme von einem Äquivalent H_2 ist die Isomerisierung zu trans-Penten-2 vorherrschend.

Tabelle 26: Hydrierung von Pentin-2 mit vernetztem Pd-PhCN-PVP

Zeit (min)	ml H_2/min	Umsatz %	Produkte (%) Penten-2 cis-	Penten-2 trans-	n-Pentan	cis-Selektivität %
5	2,9	99	80	10	9	81
15	1,2	100	64	20	16	64
30	0,6	100	55	25	20	55
45	0,4	100	48	28	24	48
60	0,3	100	41	31	28	41
90	0,2	100	30	35	35	30
180	0,1	100	12	35	53	12

100 mg Katalysator (1 Gew. % Pd) ≙ 1 mg Pd ≙ 0,01 mmol Pd
1 mmol Pentin-2 30 ml i-PrOH

Die Hydrieraktivität entspricht der bei löslichem Pd-Benzonitril-PVP (1 mg Pd). In fünf Minuten wird ein mmol Pentin-2 hydriert[190].

Bei der gelartigen, vernetzten Trägermatrix treten offensichtlich im Vergleich zum löslichen polymeren Träger keine zusätzlichen Diffusionsprobleme auf.

Mit löslichem Pd-Benzonitril-Polyacrylnitril wird, unter analogen Bedingungen, bei einem Umsatz von 100 % eine 95 %-ige cis-Selektivität erreicht[190].

7.3.5. Hydrierung mit PS-g-PEI-Palladium

Das immobilisierte, N-acylierte Polyethylenimin, PS-g-PEI (Polymer Nr. 30), ist in der Lage, ähnlich wie PVP, Metallkomplexe über die Säureamidfunktion koordinativ zu binden. Die erreichbare Beladung an $PdCl_2 \cdot PhCN$ ist beim PS-g-PEI mit 2 Gew. % Palladium (20 mg Pd/g Copolymer) erstaunlich hoch.

Die Hydrierung von Pentin-2 verläuft mit hoher Selektivität zum cis-Penten-2. Die Vollhydrierung und die cis/trans-Isomerisierung sind stark behindert und verlaufen mit zu vernachlässigender Geschwindigkeit. Nach Aufnahme von 1 mmol H_2, bzw. quantitativem Umsatz von Pentin-2, bleibt die Hydrierung praktisch stehen.

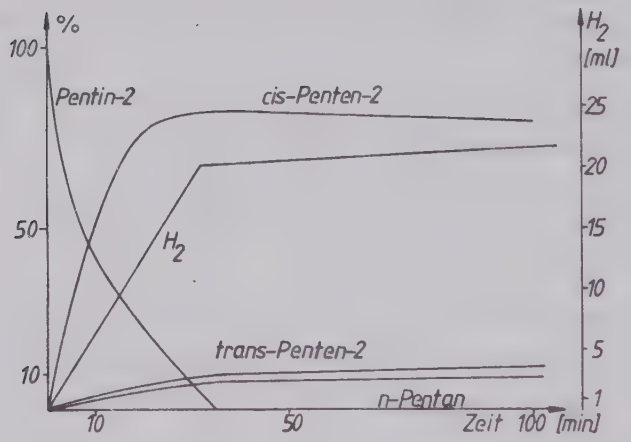
Da Neben- und Folgereaktionen gehemmt sind, bleibt die hohe cis-Ausbeute auch über längere Zeit erhalten.

Tabelle 27: Hydrierung von Pentin-2 mit PS-g-PEI-Palladium

Zeit (min)	ml H_2/min	Umsatz %	Produkte (%) Penten-2 cis-	trans-	n-Pentan	cis-Selektivität %
10	0,54	58	51	4	3	88
20	0,65	89	78	6	5	88
35	0,58	100	82	10	8	82
70	0,3	100	81	11	8	80
100	0,22	100	79	12	9	79

50 mg Katalysator (2 Gew. % Pd) ≙ 1 mg Pd ≙ 0,01 mmol Pd
1 mmol Pentin-2 30 ml Toluol

Abbildung 15 : Hydrierung von Pentin-2 mit PS-g-PEI-Palladium



7.3.6. Diskussion

Um die verschiedenen polymeren Katalysatoren in ihrer Aktivität und Selektivität bei der Pentin-Hydrierung besser vergleichen zu können, ist es sinnvoll, bei jedem Katalysatortyp für den jeweiligen Hydrierungsgrad τ_{H_2} = mmol H_2/ mmol Substrat zum einen die Hydriergeschwindigkeit bzw. H_2-Aufnahmerate (Hydrierrate) HR = ml H_2/mg Metall x h und zum anderen die Umsatzrate ('turnover number')

TN = mmol Substrat/mmol Metall x h

anzugeben.

Man bezieht am zweckmäßigsten auf $\tau = 1$, d.h. auf 100 %-igen Umsatz an Pentin-2.

Die Katalysatorqualität wird durch die Selektivität im Überhydrierbereich bestimmt. Werden auch Isomerisierung oder ähnliche Folge- und Nebenreaktionen katalysiert, so sinkt die cis-Selektivität im Überhydrierbereich und damit die Katalysatorgüte.

Tabelle 28: Vergleich der immobilisierten Metallkatalysatoren

Katalysator	τH_2 %	Hydrierrate HR ml H_2/mg M x h	Umsatzrate TN mmol Substrat/ mmol M x h	cis-Selektivität %	% a)
PS-g-POE_{7000}-Pd,-Rh					
Nr. 11	50	1,88	6,7	2	-
Nr. 7	93	1,94	11,6	42	26
Nr. 12	99	18,5	99	47	30
PS/DVB-CH_2CN-Pd					
1 Gew. % Pd	100	42	200	73	44
+ Base	100	64	300	71	52
10 Gew. % Pd	98	36	196	77	60
+ Base	100	72	300	70	48
Vernetztes Pd-Benzonitril-PVP					
1 Gew. % Pd	99	174	1190	81	64
PS-g-PEI-Pd					
2 Gew. % Pd	100	35	171	82	80
PS-g-PIB_{5000}-Pd					
0,4 Gew. % Pd	99	95	535	89	85

a) Überhydrierbereich: Nach doppelter Hydrierzeit bezogen auf τ

Die PS-g-POE_{7000}-Pd- und Rh-Katalysatoren zeigen bei hohem Pentin-Umsatz eine nur geringe cis-Selektivität. Die Bildung von cis-Penten-2 ist nur bei niedrigem Substratumsatz bevorzugt und erreicht nahezu 100 %.

Bei dem PS-g-POE_{3000}-Benzonitril-Pd-Katalysator nach W. Doll[220] wird eine cis-Selektivität von 90 %, bei einem Umsatz von 23 %, erreicht. Bei quantitativem Pentin-Umsatz liegt die cis-Selektivität jedoch weit unter 10 %.

Wie bei der Hydrierung weiterer Substrate noch gezeigt werden wird, bevorzugen die PS-g-POE-Metallkatalysatoren in auffallender Weise die Isomerisierung. Diese Katalysatoreigenschaft muß nicht in allen Fällen unerwünscht sein, sondern sie kann, zum Beispiel bei der Aromatenhydrierung von Phenol zu Cyclohexanon, gezielt eingesetzt werden.

Bei den vernetzten Pd-Benzonitril-Systemen, PS/DVB-CH_2CN-Pd und Pd-Benzonitril-PVP, liegen die Hydrierrate und die Umsatzrate wesentlich höher. Die cis-Selektivitäten liegen um 70 % und nehmen erst im Überhydrierbereich ab.

Hochselektiv bezüglich der Bildung von cis-Penten-2 wirken die Spacersysteme PS-g-PEI-Pd und PS-g-PIB_{5000}-Pd. Die cis-Selektivitäten liegen bei quantitativem Substratumsatz bei über 80 %. Im Überhydrierbereich bleibt die Selektivität, auch über längere Zeit, erhalten. Die cis/trans-Isomerisierung spielt praktisch keine Rolle.

Eine hohe Umsatzrate bei gleichbleibend hoher cis-Selektivität wird mit dem lipophilen Katalysator PS-g-PIB_{5000}-Pd erreicht.

Die polymeren Katalysatoren sind in allen Fällen aktiver als der entsprechende Homogenkatalysator $PdCl_2 \cdot 2PhCN$.

Die großen Unterschiede in der Aktivität und Selektivität der heterogenisierten Katalysatoren können mit Sapcereffekten erklärt werden. Man muß jedoch berücksichtigen, daß besondere Einflüsse der Spacerkette nur dann beweisbar sind, wenn in allen Fällen die Ligandensphäre und das katalytisch aktive Zentrum vergleichbar sind, d.h. wenn die Ligandensphäre des Metalls hauptsächlich durch die jeweilige polymere Seitenkette variiert ist. Einflüsse der vernetzten Matrix und der niedermolekularen Liganden auf das Hydrierverhalten sind zu komplex, als daß sie quantitativ erfaßt werden könnten. Man ist hier, wie eigentlich auf dem gesamten Gebiet der Katalysatorforschung, auf ein 'screening' bzw. das 'trial-and-error'-Verfahren angewiesen.

7.4. Fetthydrierung

Die Hydrierung von Fettprodukten hat eine außerordentliche Bedeutung, sowohl auf dem Sektor der menschlichen und tierischen Ernährung, als auch auf technischem Gebiet[396].

Fettsäuren oder Fettsäuremethylester aus der katalytischen Verseifung der Fettsäuretriglyceride von Fetten oder Ölen werden technisch zu nativen Fettalkoholen hydriert und zu Tensiden weiterverarbeitet. Synthetische Fettsäurenitrile werden zu Fettaminen hydriert und als Weichspül- und Haftmittel verwendet[141].

Verbrauchsschwerpunkt bei der Hydrierung von C=C-Doppelbindungen ist die Hydrierung von Speiseölen, technischen Ölen und Fettsäuren.

Dabei geht es zum einen um die totale Hydrierung der Doppelbindungen in Fetten oder Fettsäuren zur Verbesserung der Haltbarkeit und des Schmelzverhaltens, zur Farbaufhellung oder zur Geruchsverminderung. Andererseits umfaßt die partielle Hydrierung von Fetten und Ölen (Fetthärtung), zum Beispiel für die Margarineherstellung, die Überführung ungesättigter Fettsäurereste in ein Gemisch von einfach ungesättigten und gesättigten Fettsäureresten.

Wichtigster Anwendungsbereich ist die Herstellung konfektionierbarer Speisefette. Für die genannten Einsatzzwecke werden überwiegend Nickel-Trägerkatalysatoren eingesetzt[4].

Eine Vielzahl verschiedener pflanzlicher Öle wie Soja-, Sonnenblumen- und Rapsöl wird zur Herstellung von Margarine und Speisefett verarbeitet. All diese Öle unterscheiden sich im Detail, weisen jedoch strukturelle Gemeinsamkeiten auf. Durch partielle Hydrierung wird die Oxidationsstabilität verbessert und die plastischen Eigenschaften, d.h. Streichfähigkeit und Schmelzverhalten, werden in geeigneter

Weise verändert. Die Oxidationsinstabilität der Öle wird auf die in Homokonjugation stehenden Doppelbindungen der mehrfach ungesättigten Fettsäuren zurückgeführt. Die dreifach ungesättigte Linolensäure verursacht, zum Beispiel bei Raps- und Sojaöl, ein schnelles Verderben und Ranzigwerden an der Luft.

Ein Ziel der partiellen Hydrierung ist zunächst, den mehrfach ungesättigten Charakter aufzuheben. Darüberhinaus soll eine Totalhydrierung zu Stearinsäure jedoch verhindert werden.

Ein hoher Gehalt an essentiellen Fettsäuren, vor allem an Linolsäure, ist für die Ernährung von besonderer Bedeutung. Essentielle Fettsäuren haben mehrere Funktionen, unter anderem sind sie biogenetische Vorläufer der Prostaglandine.

Als Grundvoraussetzung für eine selektive, partielle Hydrierung wird angenommen, daß die Doppelbindungen zuerst durch strukturelle Isomerisierung in Konjugation treten und dann Wasserstoff addieren.

Es besteht eine auffallende Parallele zwischen der Isomerisierungsaktivität und der Selektivität verschiedener Katalysatoren[361].

Die natürlichen, ungesättigten Fettsäuren sind alle cis-konfiguriert. Als eine Konsequenz der angesprochenen Bindungswanderung (Migration) kann eine geometrische cis/trans-Isomerisierung eintreten. Diese Isomerisierung kann jedoch auch ohne Doppelbindungswanderung auftreten.

Das Konzept der Wasserstoff-Verfügbarkeit bzw. der "wasserstoffreichen" und "wasserstoffarmen" Katalysatoren ist hilfreich bei der Vorhersage der Selektivität[362].

Zwei Typen von Reaktionen werden durch "wasserstoff-arme" Katalysatoren vor der eigentlichen Hydrierung begünstigt. Es sind dies die Doppelbindungsisomerisierung und die Hydrogenolyse. Die Wasserstoff-Verfügbarkeit hängt ab von der Individualität des Katalysators und von den Reaktionsparametern. Die Wasserstoff-Verfügbarkeit sinkt mit zunehmender Temperatur, abnehmendem H_2-Druck, abnehmender Rührgeschwindigkeit, zunehmender Metallbeladung des Trägermaterials und zunehmender Katalysatormenge. Die Fetthärtung wird mit "wasserstoff-armen" Katalysatoren bei relativ hoher Temperatur, niedrigen Drücken und bei mäßiger Rührgeschwindigkeit durchgeführt. Kompromisse ergeben sich aus der Forderung nach vernünftigen Umsatzraten.

Die industriell verwendeten Nickelkatalysatoren werden meist im 'batch'-Verfahren eingesetzt. Bei Fetten und Ölen ist der mehrmalige Katalysatoreinsatz möglich. Bei der Hydrierung freier Fettsäuren erfolgt die langsame Desaktivierung des Nickels unter Bildung von Nickelseifen. Palladium-Katalysatoren werden von Carboxylgruppen nicht desaktiviert. Sie werden eher durch fettfremde Verunreinigungen vergiftet.

Die Fettsäure-Selektivität der Katalysatoren ist eine Funktion der relativen Geschwindigkeitskonstanten der Hydrierreaktionen k.

Linolenat k_3 > Linolat k_2 > Oleat k_1 > Stearat [365)366)]

Das Verhältnis k_3/k_2 gibt die Linolenat-Selektivität an. Sie liegt für Nickelkatalysatoren bei ca. 2 - 3, für Kupferkatalysatoren bei 15 - 20. Kupferkatalysatoren werden kommerziell für die Hydrierung von Sojaöl zur Herstellung von Salatölen eingesetzt[363)]. Im Sojaöl liegen die Linolensäuregehalte zwischen 7 und 9 %.

Homogenkatalysatoren und immobilisierte Homogenkatalysatoren haben sich bei der industriellen Hydrierung von Fetten und Ölen bis heute nicht durchsetzen können. Es hat nicht an Versuchen gemangelt, geeignete lösliche Komplexkatalysatoren zur selektiven Hydrierung von Sojaöl zu entwikkeln[346)364)367)].

Eine Anwendung scheiterte zumeist an den hohen Katalysatorkosten, an der Toxizität des Katalysators und an den auftretenden Schwierigkeiten zur Wiedergewinnung und Wiederverwendung.

An einer vernetzten Polystyrol-Matrix immobilisierte Homogenkatalysatoren des Cr und Pd wurden bereits in den sechziger Jahren zur Fetthydrierung eingesetzt[364)].

H. S. Bruner und J. C. Bailar Jr.[368)] bzw. C. Andersson et al.[369)] immobilisieren Palladium- und Platinhalogenide an der phosphorylierten PS/DVB-Matrix zur Hydrierung von Sojaölmethylester.

Der immobilisierte Pd-Katalysator ist wesentlich aktiver als der entsprechende Homogenkatalysator. Das Öl mit einer ursprünglichen Zusammensetzung von Linolenat (7 %), Linolat (56 %), Oleat (22 %) und Stearat und Palmitat (14 %) wird hydriert zu Trien (0 %), Dien (18 %), Monoen (69 %) und Gesättigte (14 %).

Kolloidales Palladium in Polyvinylpyrrolidon zeigt eine hohe Selektivität bei der Fetthydrierung[370)].

An Polyvinylpyrrolidon gebundene lösliche Übergangsmetall-Katalysatoren sind zur selektiven Hydrierung von Soja- und Rapsöl geeignet[189)190)]. Die natürliche cis-Konfiguration bleibt weitgehend erhalten.

Die Bezeichnung der Fettsäuren erfolgt nach der üblichen Nomenklatur. Die systematische Bezeichnung der dreifach ungesättigten Linolensäure ist all-cis-9,12,15-Octadecatriensäure, kurz 18 : 3 (9c, 12c, 15c).

7.4.1. Hydrierung mit PS-g-POE-Metallkatalysatoren

Die PS-g-POE_{7000}-Pd- und Rh-Katalysatoren (Kat. Nr. 7, 11, 12) werden für die partielle Fett- bzw. Fettsäurehydrierung von Linolensäuremethylester, von Sojaöl und einer aus Rapsöl gewonnenen technischen Fettsäure eingesetzt. Die Fettsäuren im Rapsöl liegen durch die Vorbehandlung als freie Säuren vor, im Sojaöl sind sie als Glyceride verestert. Man hydriert in Toluol bei 1 atm H_2 und Raumtemperatur.

Nach Abtrennung des unlöslichen Katalysators werden die Produkte mittels GLC untersucht. Die langkettigen Fettsäuren werden als Methylester an Carbowax 20 M aufgetrennt.

Die Fettsäureglyceride im Sojaöl müssen nach der Hydrierung entweder umgeestert oder alkalisch verseift werden. Hierzu werden die Hydrierprodukte unter Argon mit ethanolischer Kalilauge unter Rückfluß gekocht und als Seifen wasserlöslich gemacht. Nach dem Ansäuern des Verseifungsgemisches verbleiben wasserlösliche Spaltprodukte wie Glycerin in der wässrigen Phase, während die freien Fettsäuren mit Ether oder Petrolether extrahiert werden.

Nach Umsetzung mit Diazomethan erhält man die für die Gas-Chromatographie notwendigen Fettsäuremethylester. Alternativmethoden zur Darstellung der Methylester werden beschrieben[371].

Das zur Verfügung gestellte Rapsöl (LURGI) ist bereits dementsprechend vorbehandelt, d.h. das Gemisch der freien Fettsäuren muß nach der Hydrierung nur noch verestert werden und kann dann gas-chromatographisch auf die Fettsäurezusammensetzung ('fatty acid composition' FAC) untersucht werden (GC-FAC-Methode).

Tabelle 29: Hydrierung von Methyllinolenat mit PS-g-POE-Metall

GC-FAC %	Rh-Kat. Nr. 7[c]	Pd-Kat. Nr. 11[d]	Pd-Kat. Nr. 12[e]
Stearinsäure	12,5	1,0	0,3
Ölsäure	11,4	12,6	10,4
Elaidinsäure	10,3	7,1	7,1
18 : 1 (10 t)[a]	18,5	28,4	23,2
Linolsäure	8,9	8,2	12,1
Linolaidinsäure	9,8	14,3	9,5
Linolelaidinsäure	10,1	8,5	16,3
Linolensäure	-	-	0,8
Sonstige[b]	18,5	19,9	20,3

a) Zuordnung nach Ref. 372)
b) Ref. 372) : 18 : 1 (8c, t), 18 : 1 (11c, t), 18 : 1 (12 c)
c) 500 mg Katalysator (1,24 Gew. % Rh) ≙ 6,2 mg Rh
d) 250 mg Katalysator (0,64 Gew. % Pd) ≙ 1,6 mg Pd
e) 100 mg Katalysator (1,28 Gew. % Pd) ≙ 1,3 mg Pd

Aus der Produktanlayse kann man zeigen, daß zu Anfang der Hydrierung die Bildung von Linolelaidinsäure, 18 : 2 (9 t, 12 t), und von Linolaidinsäure, 18 : 2 (9 c, 12 t), durch konfigurative Isomerisierung bevorzugt ist. Linolsäure tritt nur in geringer Menge auf, da die anzunehmende konstitutionelle Isomerisierung 18 : 2 (9, 12) - 18 : 2 (10, 12) und die Hydrierung zum Produkt 18 : 1 (10 t) sehr schnell verläuft.

Durch Weiterhydrierung von 18 : 2 (9 t, 12 t) entsteht, umgekehrt proportional zum Zerfall, Elaidinsäure 18 : 1 (9 t).

Der immobilisierte Pd-Benzonitril-Komplex, Kat. Nr. 12, fördert die cis/trans-Isomerisierung und die Bildung der Linolelaidinsäure in besonderem Maße.

Im Überhydrierbereich nimmt der Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren stetig ab und es bilden sich vor allem die 18 : 1-Isomere und Stearinsäure.

Das Hauptprodukt der Hydrierung, 10-trans-Octadecensäure 18 : 1 (10 t), kann nicht mit letzter Sicherheit zugeordnet werden. Diese Fettsäure wird auch bei der Hydrierung von Soja- und Rapsöl gefunden und außerdem in beträchtlicher Menge in Backfetten mit relativ hohem trans-Anteil nachgewiesen[372], was die Zuordnung plausibel macht. Interessant ist die bei der Biohydrogenierung im Pansen der Wiederkäuer ablaufende Isomerisierung 18 : 2 (9 c, 12 c) - 18 : 2 (9 c, 11 t) und die Bildung von 18 : 1 (11 t), trans-Vaccensäure.

Vaccensäure kommt jedoch in Speisefetten nur in Spuren vor.

Zur Hydrierung von Sojaöl und von Rapsöl werden die PS-g-POE-Pd-Katalysatoren Nr. 11, 12 verwendet. Die Hydrierung der Öle verläuft selektiver als bei reinem Methyllinolenat.

Man hydriert 500 mg Öl mit 0,5 mg Palladium bei 1 atm H_2 und Raumtemperatur. Nach Aufnahme von 10 ml H_2 (1,5 h) wird die Hydrierung abgebrochen. Eine solche H_2-Menge reicht für die quantitative Hydrierung der Linolensäure bei durchschnittlichen Linolensäuregehalten der Öle von 6 - 10 % in der Regel aus.

Das hydrierte Öl wird vom Katalysator abgetrennt, derivatisiert und gas-chromatographisch analysiert. Die gefundene Fettsäurezusammensetzung wird mit der Zusammensetzung der Ausgangsöle verglichen. Pflanzliche Samenfette haben relativ ähnliche Fettsäure-Muster. Hauptbestandteile sind Linolsäure und Ölsäure. Sojaöl weist einen vergleichsweise hohen Linolsäuregehalt auf. Rapsöl enthält mehr Erucasäure (Docosensäure), 22 : 1 (13 c) als Sojaöl.

Trans-Anteile werden in der Regel IR-spektroskopisch bestimmt[375)376)].

Isolierte trans-Doppelbindungen zeigen eine IR-Absorptionsbande bei 967 cm^{-1}, die die quantitative Bestimmung zuläßt.

Die trans-Anteile im industriell vorbehandelten, nicht hydrierten Rapsöl liegen mit 5 - 7 % relativ hoch. Es fällt auf, daß sich bereits cis/trans-Isomere der Linolensäure gebildet haben (3 %).

Der gas-chromatographisch bestimmte trans-Gehalt im unhydrierten Sojaöl beträgt 2 %. Linolensäure-Isomere sind kaum vorhanden (0,3 %).

Der Gehalt an trans-Fettsäuren in den hydrierten Ölen schwankt zwischen 20 und 40 %. In den Speisefetten liegen die trans-Anteile üblicherweise zwischen 10 und 20 %, sie können jedoch bis zu 30 % erreichen[372)375)].

Die Hauptprodukte bei der Hydrierung von Sojaöl mit den immobilisierten Pd-Katalysatoren sind Linolsäure, Ölsäure und 18 : 1 (10 t).

Die trans-Gehalte haben nach der Hydrierung um den Faktor 10 zugenommen.

Die Identifizierung der Komponenten erfolgt einerseits durch Vergleich mit Referenzsubstanzen und andererseits über bekannte Retentionsdaten[372)-374)].

An Carbowax 20 M wurden die folgenden cis- und trans-Fettsäuren als Methylester getrennt und identifiziert.

Trivialname	Kurzform
Palmitinsäure	16 : 0
Stearinsäure	18 : 0
Ölsäure	18 : 1 (9 c)
Elaidinsäure	18 : 1 (9 t)
Linolsäure	18 : 2 (cis-9, 12)
Linolaidinsäure	18 : 2 (9 c, 12 t)
Linolelaidinsäure	18 : 2 (trans-9, 12) Ref. 372)
Linolensäure	18 : 3 (cis-9, 12, 15)
Behensäure	22 : 0
Erucasäure	22 : 1 (13 c)

Die Hydrierung von 0,5 mmol Methyllinolenat in 30 ml Toluol verläuft mit allen Katalysatoren wenig selektiv.

Auffallend ist die starke Tendenz zur Bildung geometrischer, konfigurativer Isomere und die Tendenz zur Migration. Rhodium ist weniger aktiv als Palladium.

Da alle interessierenden Produkte als Methylester vorliegen, kann durch Probennahme in gleichmäßigen Intervallen die Produktzusammensetzung und ihre Veränderung mit der Zeit bequem verfolgt werden.

Nach Aufnahme von einem Äquivalent H_2 nach einer Stunde Hydrierzeit erhält man die folgende Fettsäurezusammensetzung. Linolensäure wurde in allen Fällen praktisch quantitativ hydriert.

Tabelle 30: Hydrierung von Sojaöl mit PS-g-POE_{7000}-Palladium

GC-FAC %	Ausgangs-analyse	Pd-Kat. Nr. 11 c)
Palmitinsäure	10,0	10,0
Stearinsäure	4,0	6,0
Ölsäure	23,5	32,1
Elaidinsäure	1,7	4,0
18 : 1 (10 t) a)	-	11,0
Linolsäure	53,3	26,7
Linolaidinsäure	0,3	3,8
Linolelaidinsäure	0,2	3,1
Linolensäure	6,0	0,4
18 : 3 (9 t, 12 c, 15 t) b)	-	-
18 : 3 (9 t, 12 c, 15 c) b)	0,3	-
Behensäure	0,2	0,3
Erucasäure	0,2	0,1
Sonstige	0,3	2,5
trans-Gehalt (%) GC	2 - 3	20 - 23
trans-Gehalt (%) IR	-	22

a) Zuordnung nach Ref. 372)
b) Zuordnung nach Ref. 373)
c) 80 mg Katalysator (0,64 Gew. % Pd) ≙ 0,5 mg Pd
500 mg Sojaöl 30 ml Toluol

Hydriert man Sojaöl mit löslichem Pd-PVP[190] bis zu einem Linolensäuregehalt von 2 %, so erhält man als Hauptkomponenten 39 % Linolsäure und 43 % Ölsäure. Die trans-Anteile liegen um 5 %.

Hauptkomponenten bei der Hydrierung der freien Fettsäuren im Rapsöl mit den heterogenisierten Pd-Katalysatoren sind Ölsäure, 18 : 1 (10 t) und Elaidinsäure. Linolsäure wird neben Linolensäure ebenfalls nahezu quantitativ hydriert.

Die trans-Anteile im hydrierten Rapsöl liegen höher als im hydrierten Sojaöl.

Tabelle 31: Hydrierung von Rapsöl mit PS-g-POE_{7000}-Palladium

GC-FAC %	Ausgangs-analyse	Pd-Kat[c] Nr. 11	Pd-Kat[d] Nr. 12
Palmitinsäure	6,0	6,0	6,0
Stearinsäure	3,0	5,0	8,0
Ölsäure	30,0	44,8	33,1
Elaidinsäure	1,8	5,3	12,6
18 : 1 (10 t)[a]	-	15,5	16,1
Linolsäure	33,4	3,9	3,1
Linolaidinsäure	1,1	4,4	3,0
Linolelaidinsäure	1,1	2,0	1,0
Linolensäure	10,0	-	2,0
18 : 3 (9 t, 12 c, 15 t)[b]	0,9	-	-
18 : 3 (9 t, 12 c, 15 c)[b]	2,4	-	-
Behensäure	0,8	1,1	1,1
Erucasäure	7,3	7,0	7,0
Sonstige	2,2	5,0	7,0
trans-Gehalt (%) GC	5 - 7	25 - 30	31 - 38
trans-Gehalt (%) IR	-	27	37

a) Zuordnung nach Ref. 372)
b) Zuordnung nach Ref. 373)
c) 80 mg Katalysator (0,64 Gew. % Pd) ≙ 0,5 mg Pd
d) 40 mg Katalysator (1,28 Gew. % Pd) ≙ 0,5 mg Pd
500 mg Rapsöl 30 ml Toluol

Signifikant ist der gleichsinnige Zerfall der Linolsäure zu 18 : 1 (10 t) und 18 : 1 (9 c) (Ölsäure), was auf verstärkte konstitutionelle Isomerisierung schließen läßt (Kat. Nr. 11).

Man findet 25 - 30 % trans. Benzonitril-Liganden favorisieren die beschleunigte cis/trans-Isomerisierung (Kat. Nr. 12). Die Linolsäure wird vornehmlich zu 18 : 1 (10 t) und 18 : 1 (9 t), (Elaidinsäure), hydriert. Ölsäure wird kaum gebildet. Die trans-Anteile liegen daher bei Verwendung von Pd-Benzonitril-Komplexen ungleich höher (31 - 38 %).

Der Effekt, daß mit zunehmender Größe der Liganden am Palladium die trans-Isomerenbildung zunimmt, wurde auch bei den löslichen PVP-Palladium-Katalysatoren beobachtet[190]. Hydriert man Rapsöl mit löslichem PVP-$PdCl_2$, so findet man 69 % Monoen, 18 % Dien und 2 % Trien und 5 % trans.

Mit den immobilisierten PS-g-POE-Pd-Katalysatoren ist eine selektive Hydrierung von Linolensäure unter Erhalt der Linolsäure nicht möglich. Sowohl im hydrierten Rapsöl als auch im hydrierten Sojaöl sinkt der ursprüngliche Linolsäuregehalt von 33 % bzw. 53 % um rund 30 Prozentpunkte auf 3 % bzw. 27 % ab. Linolsäure wird unter den angegebenen Bedingungen isomerisiert und ebenfalls hydriert.

Die trans-Gehalte in den hydrierten Ölen liegen vergleichsweise hoch. Mit den in der Technik verwendeten Kupferchromit-Katalysatoren werden bei der Hydrierung von Sojaöl selektiv gehärtete Fette mit Linolsäuregehalten von über 50 % erreicht.

7.5. Hydrogenolyse

Die Benzyl-Sauerstoff-Bindung in Benzylalkoholen, -ethern und -estern ist in den meisten Fällen hydrogenolytisch leicht und unter sehr milden Bedingungen spaltbar.

Als Katalysator wird fast ausschließlich Palladium verwendet, gegebenenfalls unter Zusatz von Säuren oder Basen. Die besten Ergebnisse werden unter "wasserstoff-armen" Bedingungen erzielt.

Zum Schutz der Carboxy-Funktion werden Benzylester eingesetzt.

Durch Hydrogenolyse werden die Säuren unter Vermeidung "verseifender" Bedingungen selektiv in Freiheit gesetzt.

Die als Benzyloxycarbonyl-(Z-) Gruppe bezeichnete Funktion wird vor allem in der Peptidchemie als Schutzgruppe für Amine verwendet.

Die N-substituierten Carbamidsäurebenzylester werden unter äußerst milden Bedingungen zu den Aminen bzw. Aminosäuren gespalten.

Tert.-Butyl - O-Bindungen werden in der Regel nicht angegriffen.

Durch katalytische Hydrogenolyse der Benzyl-O-Bindung lassen sich an polymeren Trägern aufgebaute Peptide selektiv in Freiheit setzen.

Zur Regenerierung von Zuckern und Nucleosiden aus den entsprechenden Benzylethern werden Pd-Katalysatoren empfohlen.

Hydrogenolysen von C-S-Bindungen werden vornehmlich zur Entschwefelung benutzt. Die S-Benzyl-Maskierung dient zum Schutz der Cystein-Drittfunktion.

Von präparativer Bedeutung ist die Hydrogenolyse von Säurechoriden zu Aldehyden (Rosenmund-Reduktion).

7.5.1. Hydrogenolyse von Benzylestern

Es wurde versucht, mit den PS-g-POE_{7000}-Pd- und Rh-Katalysatoren die Benzylschutzgruppen von Aminosäurederivaten hydrogenolytisch abzuspalten, die in der Peptidsynthese Verwendung finden.

Folgende geschützte Aminosäuren wurden untersucht:

Z-Ala-OH	Z-Gln-OH
Boc-Asp-OBzl	Z-Thr(tBu)-ONB

Boc-Ala-(4-carboxy-2-nitro)benzylester 377)

Die Umsetzungen werden dünnschicht-chromatographisch verfolgt.

Die Aminosäuren und deren Derivate werden mit den üblichen Testreagentien (Ninhydrin, TDM) detektiert. Man hydriert mit umgerechnet 3 mg Pd bzw. 3 mg Rh pro mmol Substrat bei Normalbedingungen.

Es hat sich im Experiment gezeigt, daß selbst bei Reaktionszeiten zwischen 24 und 48 Stunden unter Wasserstoff die oben aufgeführten Benzylester in nur geringem Umfang gespalten werden. Selbst die labilen Z-Schutzgruppen werden kaum angegriffen.

Beim Boc-Ala-(4carboxy-2-nitro)benzylester wird weder die Benzyl- noch die Nitrogruppe reduziert. Das Threoninderivat wird ebenfalls nicht angegriffen.

Die geringen Umsätze bzw. die Inaktivität der spacer-immobilisierten Katalysatoren dürften mit einer stark behinderten Diffusion der sterisch anspruchsvollen Substrate erklärbar sein.

7.5.2. Hydrogenolyse der Schwefel-Schwefel-Bindung

Ein bekanntes Beispiel für die Spaltung der Heteroatom-Heteroatom-Bindung ist die katalytische Hydrogenolyse von Ozoniden zur Konstitutionsaufklärung von Olefinen.

Die Spaltung der S-S-Bindung ist von technischem und von präparativem Interesse. Hydrierungen schwefelhaltiger Verbindungen sind prinzipiell problematisch, da Schwefel Katalysatoren in der Regel passiviert. Die bei der Hydrogenolyse von S-S-Bindungen gebildeten Thiole sind starke Katalysatorgifte.

Untersucht wurde die Möglichkeit zur hydrogenolytischen Spaltung von L-(-)-Cystin zu L-(+)-Cystein mit immobilisierten Pd-Katalysatoren. Im Gegensatz zur katalytischen Hydrogenolyse ist die Reduktion von Cystin mit Natrium in flüssigem Ammoniak technisch uninteressant und nur im Labormaßstab durchführbar.

Bereits 1930 wird die Reduktion von Cystin zu Cystein mit Pd/Mohr bei 1 atm H_2 und Raumtemperatur in nahezu quantitativer Ausbeute beschrieben[378]. Es wird vorwiegend mit Pd-Katalysatoren, unter anderem mit Polyvinylalkohol als Trägersubstanz[379], in salzsaurer Lösung hydriert. Das Edelmetall muß in ungefähr äquimolarer Menge zugesetzt werden, um vernünftige Substratumsätze pro Zeiteinheit zu erreichen. Die Hydrierrate und die Umsatzrate sind äußerst gering.

Die spacergebundenen PS-g-POE_{6000}-Palladium-Katalysatoren mit Benzonitril- bzw. L-Leucin-Liganden (Kat. Nr. 13, 14) werden für die Hydrogenolyse von L-Cystin verwendet. Palladium zeigt eine hohe Tendenz zur Komplexbildung mit Cystin[380].

Man hydriert 1 mmol Substrat in wässriger Lösung bei unterschiedlichen pH-Werten unter Normalbedingungen. Aufgrund der Schwerlöslichkeit von Cystin in Wasser ist eine Hydrierung in neutraler oder essigsaurer Lösung nicht möglich. Cystein ist, wie die meisten Aminosäuren, in Wasser gut löslich.

Um die Produktzusammensetzung und das Ausmaß der Racemisierung nach 24-stündiger Hydrogenolyse quantitativ zu erfassen, werden die Aminosäuren mittels GLC als PFP/Methylester an Chirasil-Val-Kapillaren[134)] getrennt. Die Racemisierung durch die Derivatisierungsschritte ist zu vernachlässigen. Das eingesetzte L-Cystin war zu über 99 % enantiomerenrein.

Nach Abtrennung des Katalysators und Aufarbeitung des Filtrates ist kein Leucin, aus der Ligandensphäre, oder Serin, als Hydrolyseprodukt, gas-chromatographisch nachweisbar.

Der immobilisierte Leucin-Pd-Katalysator Nr. 14 ist aktiver als der heterogenisierte Benzonitril-Pd-Komplex. Die Hydrogenolyse verläuft im soda-alkalischen Milieu doppelt so schnell wie bei pH 1. Die Reduktion zu Cystein verläuft racemisierungsfrei.

Tabelle 32: Hydrogenolyse von L-Cystin zu L-Cystein

Kat. Nr.	pH	D-Cystein %	L-Cystein %	L-Cystin %	D-Cystin %
13[a)]	1	0,2	42,4	57,4	-
14[b)]	1	-	55,5	44,5	-
13[a)]	10	0,5	74,3	25,2	-
14[b)]	10	0,6	93,0	6,4	-

a) 300 mg Katalysator (1,6 Gew. % Pd) ≙ 4,8 mg Pd ≙ 0,05 mmol Pd
b) 300 mg Katalysator (1,6 Gew. % Pd) ≙ 4,8 mg Pd ≙ 0,05 mmol Pd
1 mmol L-Cystin (99 - 100 %) 30 ml H_2O RT 1 atm H_2

Die Hydrogenolyse verläuft mit Katalysator Nr. 14 nahezu quantitativ. Aufgrund der Heterogenität des Katalysators kann das oxidationsempfindliche Cystein durch einfaches Abfiltrieren, eventuell unter Schutzgas, rasch vom Katalysator abgetrennt werden.

Die reduktive Aufspaltung der Disulfid-Bindung im Cystin war Vorbild für die Maskierung der Cystein-Thiol-Funktion durch Bildung asymmetrischer Disulfide vom Typ H-Cys(SR)-OH und deren Einsatz bei der Peptidkupplung. Die Freilegung der Thiolfunktion in S-(Alkylmercapto)cysteinen kann mittels Zink/Säure, Natrium in flüssigem Ammoniak sowie durch Thiolyse vorgenommen werden. Die hydrogenolytische Abspaltung der S-Schutzgruppen erscheint in diesem Zusammenhang als besonders elegante Methode.

Die katalytische Hydrogenolyse der $-CH_2-S-S-CH(CH_3)_2$-Gruppierung des Boc-Cys(Sip)-OH verläuft mit den immobilisierten Pd-Katalysatoren in unbefriedigenden Ausbeuten. Bei der Reduktion mit PS-g-POE_{6000}-Pd-Katalysatoren unter H_2 wird selbst nach 48 Stunden weniger als 5 % Thiol gebildet. Eine sterische Behinderung durch die vernetzte Matrix und die Boc-Schutzgruppe kann die ungenügenden Umsatzraten erklären. In diesem Zusammenhang sei die hydrogenolytische Spaltung der N-N-Bindung in Nitroarginin-Derivaten erwähnt. Die Hydrogenolyse von Boc-Arg(NO_2)-OH zu Boc-Arg-OH mißlingt, während die Reduktion von H-Arg(NO_2)-OMe zu H-Arg-OMe führt.

7.6. Hydrierung beim Anthrachinon-Verfahren

Carbonylgruppen in Aldehyden und Ketonen werden leicht zu den entsprechenden Alkoholen hydriert, wenn die Carbonylfunktion durch Aromaten aktiviert ist. Als Nebenreaktionen sind die C-O-Hydrogenolyse und die Ringabsättigung zu diskutieren.

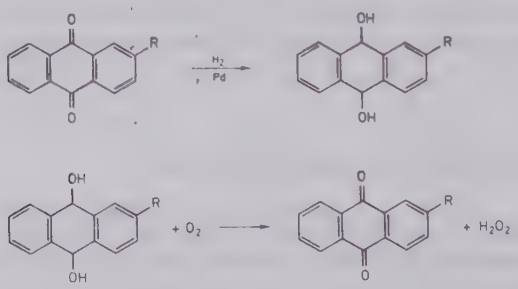
Aromatische Ketone werden vornehmlich mit Palladium-Katalysatoren reduziert. Bei aliphatischen Aldehyden und Ketonen hat sich besonders Ruthenium bewährt. Die Reduktion von Zuckern zu Zuckeralkoholen wird großtechnisch mit Nickelkatalysatoren durchgeführt.

Der zur Zeit wichtigste technische Prozeß zur Gewinnung von H_2O_2 ist das auf der katalytischen Hydrierung von Anthrachion beruhende Anthrachinon-Verfahren (AO-Verfahren), das in den vierziger Jahren von der I. G. Farben entwickelt wurde.

Beim Anthrachinon-Verfahren entsteht Wasserstoffperoxid durch Luftoxidation von substituierten Anthrahydrochinonen.

Anthrahydrochinon wird außerordentlich rasch und quantitativ zu Anthrachinon und H_2O_2 autoxidiert. Das Anthrachinonderivat wird nach Abtrennung des H_2O_2 wieder zum entsprechenden Anthrahydrochinon hydriert und eignet sich daher besonders gut für einen Kreisprozeß. Aus Löslichkeitsgründen werden Alkyl-Anthrachinone verwendet.

Als Reaktionsträger werden unter anderen 2-Ethyl- oder 2-tert.-Butyl - Anthrachinon eingesetzt.



Die hydrierte Lösung muß vor der Oxidation sorgfältig filtriert werden, da der feinverteilte Katalysator das entstehende H_2O_2 sofort zersetzen würde.

Die Bruttoformel der Reaktion lautet einfach

$$H_2 + O_2 \xrightarrow{\text{AO-Verfahren}} H_2O_2$$

Die Chemie des AO-Verfahrens ist jedoch äußerst komplex.

Zur Durchführung der drei wesentlichen Verfahrensschritte Hydrierung, Oxidation und Extraktion müssen sowohl das Anthrachinon als auch das Anthrahydrochinon in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden. Die alkylsubstituierten Anthrachinone werden dazu in Lösungsmittelgemischen, der sogenannten Arbeitslösung, verarbeitet.

Chinonlöser sind vor allem aromatische Kohlenwasserstoffe, als Hydrochinonlöser dienen Alkohole und Ester. Da das H_2O_2 nach der Oxidation in der organischen Flüssigkeit gelöst vorliegt und mit Wasser möglichst vollständig extrahiert werden muß, ist ein günstiger H_2O_2-Verteilungskoeffizient der organischen Lösung gegenüber Wasser wichtig.

Abgesehen von Abbaureaktionen an den Lösungsmittelgemischen sind vor allem die bei der Hydrierung auftretenden Nebenreaktionen besonders zu beachten[381]. Durch prototrope tautomere Umlagerung entsteht aus dem substituierten Anthrahydrochinon (Enolform) das entsprechende Oxanthron (Ketoform)[382]. Die Oxidation von Oxanthron liefert kein H_2O_2. Oxanthron wird weiterhydriert zu Anthron, welches seinerseits zu Anthranol enolisiert.

Durch Kernhydrierung entsteht aus Anthrahydrochinon auch leicht Tetrahydroanthrachinon.

Palladium erscheint als Katalysator besonders geeignet, da aromatische Ketone sehr leicht reduziert, Aromaten jedoch kaum angegriffen werden. Für das AO-Verfahren haben sich Palladium-Trägerkatalysatoren als Suspensions- oder Festbettkontakte bewährt.

Als Träger werden Aluminiumoxid, SiO_2, MgO, TiO_2 und Erdalkalicarbonate vorgeschlagen. Im allgemeinen liegt die Pd-Konzentration auf den Trägern zwischen 0,1 und 5 Gewichtsprozent. Der an Polystyrol immobilisierte Rh-Katalysator, PS/DVB-bipy-Rh, wurde für das AO-Verfahren patentiert[397].

Die PS-g-POE-Pd-Katalysatoren wurden auf ihre Anwendbarkeit im AO-Verfahren getestet. Im Labormaßstab geht man so vor, daß man zunächst die gelb gefärbte Anthrachinon-Arbeitslösung mit dem zu untersuchenden Katalysator unter Wasserstoff reduziert. Unter Luftausschluß wird die reduzierte, tiefgrüne Hydrochinonlösung über eine Fritte vom Katalysator abgetrennt, dann mit Luftsauerstoff oxidiert und das gebildete H_2O_2 mit Wasser ausgewaschen.

Der Katalysator wird nicht gereinigt, sondern mit der bereits verwendeten, über Molsieb getrockneten Arbeitslösung in das Hydriergefäß rückgespült. Der Hydrierprozeß wird von neuem gestartet und die H_2-Aufnahme zeitlich verfolgt.

Nach fünf Reduktions-Oxidations-Zyklen ist die Aktivität des polymeren Katalysators auf ein Zehntel des ursprünglichen Wertes gesunken.

Nach dem Auswaschen mit Wasser enthält die organische Lösung noch kleine Mengen an H_2O_2. Diese dürften für die Desaktivierung des Katalysators verantwortlich sein. Abbauprodukte des Reaktionsträgers können den Katalysator ebenfalls vergiften. Darüberhinaus scheint die Hydrochinonkonzentration die Aktivität des Katalysators zu beeinflüssen. Die Hydrierkurve wird in allen Fällen mit zunehmendem Hydrierungsgrad

flacher, d.h. die Hydrierrate sinkt mit zunehmendem Hydrierungsgrad und zunehmender Hydrochinonkonzentration. Dies läßt darauf schließen, daß der Katalysator während der Hydrierstufe durch die gebildeten Produkte, vor allem von Anthrahydrochinon, desaktiviert wird.

Die polymeren Katalysatorsysteme PS-g-POE_{6000}-Pd (Kat. Nr. 13), PS/DVB-CH_2CN-Pd, PS-g-PIB_{5000}-Pd, vernetztes Pd-Benzonitril-PVP und PS-g-PEI-Pd wurden in größerer Menge hergestellt und in ihrer Hydrieraktivität gegenüber Alkyl-Anthrachinon-Arbeitslösung unter betriebsnahen Bedingungen verglichen. Die Katalysatoren zeigten bei einem Hydrierungsgrad von τ_{H_2} = 0,5 folgende Hydrierraten.

Tabelle 33: Hydrierung von Anthrachinon-Arbeitslösung

Katalysator	Pd-Beladung Gew. % Pd	Hydrierrate HR ml H_2/mg Pd x h
PS/DVB-CH_2CN-Pd	3,5	13,5
PS-g-POE_{6000}-Pd[a)]	1,6	6,3
PS-g-PIB_{5000}-Pd	0,4	~0
PS-g-PEI-Pd	2,0	5,0
Pd-PhCN-PVP[b)]	1,0	2,5

a) Katalysator Nr. 13, Tabelle 18
b) Vernetztes Polyvinylpyrrolidon

Der Katalysator PS/DVB-CH_2CN-Pd ohne polymere Seitenkette ist am aktivsten. Das niederbeladene lipophile System, PS-g-PIB_{5000}-Pd, ist nahezu inaktiv. Die Hydrierraten der im AO-Verfahren eingesetzten Pd-Trägerkatalysatoren liegen bei gleichem τ etwa um den Faktor 100 höher. Die dargestellten Katalysatoren sind somit von der Aktivitätsseite für einen eventuellen technischen Einsatz unbrauchbar.

Beim AO-Verfahren gilt die Faustregel , daß das Kontaktmaterial auf der Oberfläche des Trägers fixiert sein soll. Aus dieser Erfahrungstatsache und aus den gefundenen Hydrieraktivitäten kann geschlossen werden, daß das vernetzte Polystyrol mit seiner großen inneren Oberfläche als Trägermaterial nicht geeignet ist.

In Bezug auf die Selektivität fällt auf, daß der PS-g-POE-Pd-Katalysator die Tautomerisierung von Anthrahydrochinon zu Oxanthron in erstaunlichem Ausmaß begünstigt. Bei einem Hydrierungsgrad von 70 % liegt bereits ein Isomerisierungsgrad von ca. 40 % vor.

Da die Hydrierrate mit zunehmendem Hydrierungsgrad abnimmt, konkurriert offenbar die Tautomerisierung von Anthrahydrochinon zu Oxanthron mit der Hydrierung von Anthrachinon. Man kann daraus schließen, daß das Hydrochinon Wasserstoffbrücken zu der POE-Seitenkette ausbildet und dadurch die Tautomerisierung gefördert wird. Gleichzeitig wird das katalytisch aktive Zentrum einer weiteren Substrataktivierung und Hydrierung von Anthrachinon entzogen.

Bei einem Hydrierungsgrad von 90 % erfolgt praktisch keine H_2-Aufnahme mehr.

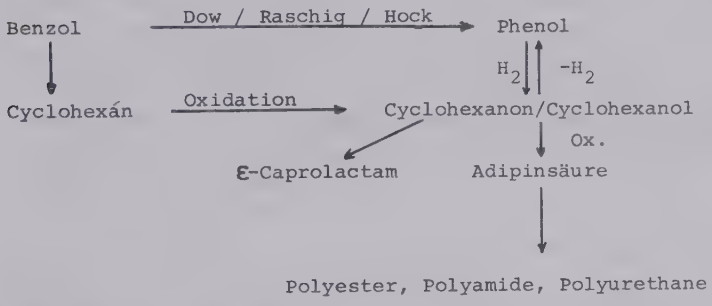
Die Tendenz zur Isomerisierung mit PS-g-POE-Metallkatalysatoren wurde bereits bei der Hydrierung von Pentin-2 und bei der Fetthydrierung beobachtet. Sie tritt ebenfalls bei der Hydrierung substituierter Aromaten auf.

7.7. Hydrierung von Phenolen

Naturgemäß erfordert die Anlagerung von Wasserstoff an aromatische Doppelbindungssysteme eine höhere Aktivierung als die Absättigung olefinischer Bindungen. Bei genügend hohen Temperaturen und Drücken sind alle gängigen Katalysatoren,

besonders Nickel, für die Aromatenhydrierung in der Gasphase oder unter Druck geeignet.

Die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan wird großtechnisch mit Nickel-Trägerkatalysatoren betrieben. Cyclohexan wird über das Zwischenprodukt Cyclohexanon zu den Nylonvorstufen Adipinsäure, Hexamethylendiamin und ε-Caprolactam umgesetzt. Die technische Bedeutung der Aromatenhydrierung ergibt sich aus folgendem Schema.



Vorwiegende Verwendung im Labor finden Rhodium, Ruthenium, teilweise auch Platin. Diese Katalysatoren ermöglichen die Kernhydrierung vielfach schon bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck.

Die partielle Hydrierung von Benzolderivaten und von kondensierten Aromaten ist bei geeigneter Reaktionsführung möglich. Die Art der Substituenten und deren Anordnung spielt eine entscheidende Rolle bei der Hydriergeschwindigkeit und bei der Selektivität.

Die Platinmetalle sind dann besonders geeignet, wenn Nebenreaktionen wie die Hydrierung oder Hydrogenolyse weiterer

funktioneller Gruppen zu befürchten sind. Rhodium auf Aluminiumoxid verwandelt Benzolderivate quantitativ in Cyclohexanderivate.

Die unter gleichzeitiger Hydrolyse verlaufende Entarylierung von Anilinderivaten mit Pd-Katalysatoren liefert Cyclohexanone. Wegen der geringen Aktivität von Palladium gegenüber Carbonylgruppen, können die dem Anilin entsprechenden Cyclohexanone in guten Ausbeuten isoliert werden. Aus N-(2-Hydroxyethyl) -Anilin entsteht bei 20° C/1 bar 80 - 95 % Cyclohexanon[345].

Im industriellen Maßstab liefert die Kernhydrierung von Phenol über Nickel-Katalysatoren bei 140 - 160° C und 15 bar Cyclohexanol.

Dieses kann zu Cyclohexanon am Kupferkontakt dehydriert werden.

Bei der selektiven Hydrierung an Pd-Trägerkatalysatoren wird Phenol in der Gasphase bei 140-170°C und 1 - 2 bar bei vollständigem Umsatz mit mehr als 95 %iger Selektivität zu Cyclohexanon umgesetzt[141].

In der umfangreichen Patentliteratur sind vor allem Pd-Trägerkatalysatoren unter Zusatz verschiedenster Promotersubstanzen beschrieben. Man arbeitet in der Regel bei erhöhter Temperatur und höherem Druck. Russische Autoren berichten über die Hydrierung von Phenol in Lösung zu 90 % Cyclohexanon bei 80°C/1 bar mit Rh/Al_2O_3[383].

Im Laboratorium werden wegen der einfacheren Arbeitsweise Platin-Metalle zur Hydrierung von Phenolen angewandt.

Die katalytische Hydrierung von Phenolen zu Cyclohexanolen verläuft über die Stufe der Cyclohexanone bzw. ihrer Enole. Die partielle Hydrierung von Phenolethern und von substituierten Phenolen ist eine wertvolle Methode zur Gewinnung

der cyclischen, aliphatischen Ketone. Substituierte cyclische Ketone können weiter zu stereoisomeren Cyclohexanolen hydriert werden. Die stereoselektive Hydrierung der Phenole oder der cyclischen Ketone führt zu Cyclohexanolen mit axialer oder equatorialer Anordnung der Hydroxygruppe. Die Stereochemie der katalytischen Hydrierung mehrfach substituierter Aromaten hängt davon ab, ob die Reaktion unter kinetischer oder thermodynamischer Kontrolle durchgeführt wird. Wenn die Hydrierung ohne intermediäre Ablösung des Moleküls vom Katalysator und ohne Tautomerisierung oder Isomerisierung von Zwischenstufen verläuft, können vorwiegend Cyclohexanole mit cis-Stellung aller Substituenten erhalten werden.

"Wasserstoff-reiche" Bedingungen wie hoher Druck, niedere Temperatur und hohe Katalysatoraktivität begünstigen die Bildung von cis-Produkten.

Polymergebundene Hydrierkatalysatoren wurden bisher kaum für die Hydrierung von Aromaten eingesetzt. An phosphiniertem Polydiacetylen, Kieselgel oder Polystyrol immobilisierte Rh-Katalysatoren wurden auf ihre Aktivität bei der Hydrierung substituierter Aromaten untersucht[384]. An Polystyrol immobilisierte Rutheniumkomplexe sind bei der Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanol aktiv[385].

7.7.1. Hydrierung von 4-tert.-Butylphenol

Neben den cyclischen Terpenverbindungen wie Menthol, Campher oder Menthylacetat, gibt es einige, den natürlichen Terpenen strukturell nahestehende, rein synthetische cycloaliphatische Verbindungen, die wegen ihrer Geruchscharakteristik als Riechstoffe von Bedeutung sind.

Das zum Menthylacetat konstitutionsisomere 4-tert.-Butylcyclohexylacetat ist kein Naturprodukt und wird in der Parfümerie verwendet.

Die cis-Form besitzt einen intensiveren und gegenüber der stark holzig riechenden trans-Form einen mehr blumigen Geruch.

Der Ester wird aus 4-tert.-Butylphenol durch katalytische Hydrierung und anschließende Acetylierung des 4-tert.-Butylcyclohexanols hergestellt. Während die Hydrierung an Raney-Nickel zu hohen trans-Gehalten führt, erhält man mit Rhodium auf Kohle ein Isomerengemisch mit hohem cis-Anteil[386].

Bei der Hydrierung von p-Xylol liefert Rh/C ebenfalls die höchste Ausbeute an cis-1,4-Dimethylcyclohexan[345].

Temperaturerhöhung begünstigt erwartungsgemäß die Bildung der thermodynamisch stabileren trans-Isomere.

Geht man von den substituierten Cyclohexanonen aus, so erhält man in saurem Milieu Cyclohexanole mit axialer, im basischen Milieu mit equatorialer Hydroxygruppe. 4-tert.-Butylcyclohexanon liefert bei der Hydrierung in saurer Lösung bei 100 % Umsatz 90 % cis-4-tert.-Butylcyclohexanol[345].

Ein einheitlicher Reaktionsweg scheint nicht vorzuliegen, da das cis/trans-Verhältnis der Produkte bei der Hydrierung des entsprechenden Phenols nicht mit dem bei der Hydrierung des Cyclohexanon-Derivats unter identischen Bedingungen übereinstimmt.

Der spacerimmobilisierte PS-g-POE_{7000}-Rh-Katalysator (Kat. Nr. 7) wird zur Aromatenhydrierung von 4-tert.-Butylphenol eingesetzt.

Man hydriert im Autoklaven unter H_2-Druck bei verschiedenen Temperaturen unter Variation des Lösungsmittels.

Sämtliche Hydrierprodukte wurden mittels GLC/MS-Kopplung identifiziert. Die prozentuale Produktzusammensetzung und

das cis/trans-Verhältnis wurden gas-chromatographisch bestimmt. Je nach den Reaktionsbedingungen schwankt der Anteil an gebildetem Keton, 4-tert.-Butylcyclohexanon. Durch Hydrogenolyse kommt es zu einer Abspaltung der Hydroxyfunktion und zur Bildung von tert.-Butylcyclohexan.

Folgende Hydrierprodukte wurden identifiziert und quantitativ bestimmt:

tert.-Butylcyclohexan	m/e = 140	An
4-tert.-Butylcyclohexanon	m/e = 154	On
cis-4-tert.-Butylcyclohexanol	m/e = 138 ($156-H_2O$)	cis-Ol
trans-4-tert.-Butylcyclohexanol	m/e = 138 ($156-H_2O$)	trans-Ol

Bei der Hydrierung von 4-tert-Butylphenol unter Druck bei Raumtemperatur sind die Umsätze nur gering. Bei erhöhter Temperatur unter Druck werden quantitative Substratumsätze erreicht.

Polymere Nickelkatalysatoren zeigen keine Aktivität bei der Hydrierung von 4-tert.-Butylphenol bei 65 bar und 60° C.

Arbeitet man in Acetonitril, so erfolgt Hydrierung der Nitrilgruppe zu Ethylamin. Die Ergebnisse unter Variation der Bedingungen sind in Tabelle 34 zusammengefaßt.

Tabelle 34: Hydrierung von 4-tert.-Butylphenol

Druck (bar)	Temp. (°C)	Zeit (h)	Solvens	Umsatz (%)	An (%)	On (%)	cis-Ol (%)	trans-Ol (%)
60	23	24	THF	10	3,8	1,6	3,3	1,3
60	60	24	n-Hexan	100	1,3	13,1	56,4	29,2
60	60	16	THF	100	0,7	0,3	60,0	39,0
60	60	8	Ether	62	0,5	5,5	36,0	20,0
60	60	8	CH_2Cl_2	100	0,5	88,2	10,2	1,1
60	60	16	CH_2Cl_2	100	0,8	86,3	11,3	1,6

1 g Kat. Nr. 7 (1,24 Gew. % Rh) ≙ 12,4 mg Rh ≙ 0,12 mmol Rh
2 mmol Substrat 80 ml Lösungsmittel

Auffällig ist die starke Lösungsmittelabhängigkeit bei der Bildung des Cyclohexanon-Derivats einerseits und der Bildung der Cyclohexanole andererseits.

Das Keton wird zum Hauptprodukt der Reaktion mit annähernd 90 % Ausbeute, wenn Methylenchlorid als Lösungsmittel verwendet wird.

Das Produkt ist unter den Hydrierbedingungen stabil, denn auch bei Verdoppelung der Reaktionszeit wird das Keton kaum angegriffen und weiterreduziert. Dies läßt auf eine bevorzugte Desorption des intermediär gebildeten Enols und dessen schnelle Tautomerisierung zum entsprechenden Cyclohexanon schließen.

In dem koordinierenden, eher basischen Solvens THF bildet sich dagegen kaum 4-tert.-Butylcyclohexanon. Hauptprodukte sind jetzt die isomeren Alkohole mit einem cis/trans-Verhältnis von 60 : 40.

Eine Ketalbildung durch Spuren von Alkohol, wie sie zum Beispiel bei der Hydrierung von Ethyl-p-Tolyl-Ether zu 4-Methylcyclohexanondiethylketal auftritt[387], konnte im vorliegenden Fall nicht nachgewiesen werden. In einem ähnlichen Zusammenhang diskutiert P. N. Rylander[345] die mögliche Bildung von Protonen aus dem am Metall adsorbierten Wasserstoff. Protonen scheinen die Tautomerisierung zum Keton zu begünstigen.

Mit löslichem PVP-Ru erhält man bei quantitativem Umsatz bei 80 bar/80° C 75 % cis-Alkohol.

7.7.2. Hydrierung von p-Nitrophenol

Bei der Hydrierung von p-Nitrophenol in THF erhält man mit PS-g-POE_{7000}-Rhodium bei Normalbedingungen p-Aminophenol unter Erhalt des aromatischen Systems. Die Reduktion ist

dünnschicht-chromatographisch leicht zu verfolgen. Detektiert wird mit Ninhydrin-Sprühreagens.

Bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur (60 bar, 60° C) erhält man mit dem Rh-Katalysator bei quantitativem Umsatz unter Ringabsättigung ein Gemisch isomerer Aminocyclohexanole.

Nach Derivatisierung mit Pentafluorpropionsäureanhydrid werden die N,O-PFP-Derivate gas-chromatographisch getrennt und mittels GLC/MS identifiziert. Die isomeren Aminocyclohexanole werden im Verhältnis 1 : 1 gebildet.

7.7.3. Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanon

Aufgrund der überragenden Bedeutung von Cyclohexanon (Anon) als Lacklösungsmittel und als Zwischenprodukt zur Herstellung von ε-Caprolactam, dem Ausgangsprodukt für Perlon, und von Adipinsäure ist die kostengünstige Gewinnung von großem Interesse.

Die großtechnisch durchgeführte katalytische Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanon in der Gasphase am Pd-Kontaktbett wurde bereits erwähnt.

Wie bei der Hydrierung von 4-tert.-Butylphenol zu 4-tert.-Butylcyclohexanon gezeigt werden konnte, ist eine partielle Hydrierung der Phenole zum Cyclohexanonsystem mit polymeren Rh-Katalysatoren grundsätzlich möglich. Phenol wird mit dem $PS\text{-}g\text{-}POE_{5000}$-Rh-Katalysator (Kat. Nr. 8) zu Cyclohexanon hydriert.

Tabelle 35: Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanon

Druck (bar)	Temp. (°C)	Zeit (h)	Solvens	Umsatz (%)	Cyclohexan (%)	Cyclohexanon (%)	Cyclohexanol (%)
60	60	16	CH_2Cl_2	100	2,0	55,5	42,5
20	60	16	CH_2Cl_2	100	-	53,0	47,0
1	23	48	CH_2Cl_2	100	-	81,5	18,5
60	60	16	H_2O	100	-	-	100

500 mg Kat. Nr. 8 (1,54 Gew. % Rh) ≙ 7,7 mg Rh ≙ 0,075 mmol Rh
1 mmol Phenol 40 ml Lösungsmittel

Bei der Hydrierung von Phenol in Methylenchlorid unter Druck erhält man bei quantitativem Substratumsatz nahezu 60 % Cyclohexanon.

Die Zugabe von Alkoholen wie Ethanol oder Methanol in stöchiometrischem Verhältnis oder in Spuren hat keinen Einfluß auf die Ausbeute an Cyclohexanon. Die Bildung von Cyclohexanon ist ebenfalls unabhängig davon, ob wasserhaltiges Rohphenol oder umkristallisiertes und getrockentes Reinphenol verwendet wird.

In Wasser als Lösungsmittel erhält man bei der Druckhydrierung ausschließlich Cyclohexanol.

Im Gegensatz zur Hydrierung von 4-tert.-Butylphenol verläuft die Hydrierung des Stammkörpers bereits unter sehr milden Bedingungen.

Der sterische Einfluß des tert.-Butylrests kann dafür verantwortlich gemacht werden.

Unter Normalbedingungen erhält man in CH_2Cl_2 nach 48 Stunden über 80 % Cyclohexanon.

In wässriger Lösung verläuft die Hydrierung mit dem PS-g-POE_{5000}-Rh-Katalysator bei Raumtemperatur/1 atm H_2 nochmals um den Faktor 20 schneller. Die H_2-Aufnahme und die Produktzusammensetzung können zeitlich bequem verfolgt werden.

Über den pH-Wert bzw. durch saure oder basische Zusätze läßt sich die Reaktion in Richtung des jeweils gewünschten Produkts, Cyclohexanon oder Cyclohexanol, steuern. Man kann daraus schließen, daß die Tautomerisierung des Enols zum Keton im sauren Milieu begünstigt ist, während im alkalischen Milieu die Hydrierung des Enolats vorrangig abläuft.

Tabelle 36: Kinetik der Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanon

Zeit (h)	Umsatz (%)	Cyclohexan (%)	Cyclohexanon (%)	Cyclohexanol (%)
2[a)]	100	-	90	10
3	100	-	76	24
6	100	-	54	46
24	100	-	6	94
1[b)]	65	-	55	10
2	100	-	75	25
4	100	-	36	64
7	100	-	23	77
2[c)]	94	-	78	16
4	100	-	19	81
20	100	-	4	96

500 mg Kat. Nr. 8 (1,54 Gew. % Rh) ≙ 7,7 mg Rh

a) 1 mmol Phenol 40 ml H_2O RT 1 atm H_2 1 ml 1 n HCl

b) 1 mmol Phenol 40 ml H_2O RT 1 atm H_2

c) 1 mmol Phenol 40 ml H_2O RT 1 atm H_2 1 ml 1 n NaOH

Abbildung 16:

HYDRIERUNG VON PHENOL ZU CYCLOHEXANON

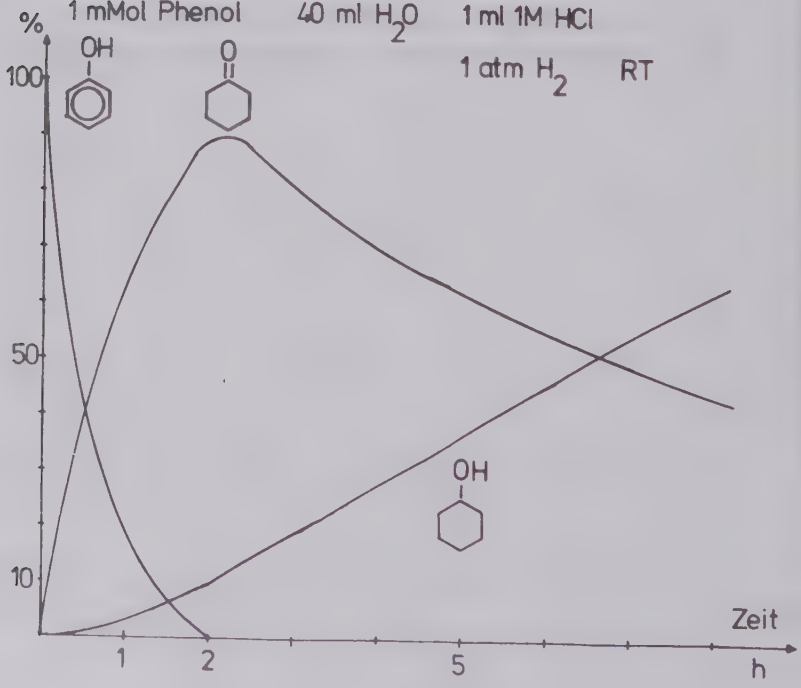
MIT PS-g-POE$_{5000}$-Rh

Zeit h	Cyclohexan %	Cyclohexanon %	Cyclohexanol %	Phenol %
2	—	90	10	—

500 mg Katalysator (7.7 mg Rh)

1 mMol Phenol 40 ml H_2O 1 ml 1M HCl

1 atm H_2 RT



Die Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanon ist ein Beispiel dafür, wie sich die, bereits beim Anthrachinon-Verfahren beobachtete, Isomerisierungstendenz der an PS-g-POE immobilisierten Katalysatoren gezielt ausnützen läßt ('catalyst design').

Da diese Isomerisierungstendenz von der Art des heterogenisierten Metallkomplexes unabhängig ist, kann ein Spacereffekt der POE-Seitenkette angenommen werden.

Phenol wirkt stark denaturierend, d.h. es verändert die räumliche Struktur und zerstört bestehende Wasserstoffbrückenbindungen in biologischem Material und ist seinerseits zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken befähigt. Polyoxyethylen bildet ebenfalls H-Brücken[13] und besitzt Helixstruktur. Aufgrund dieser synonymen Eigenschaften von Spacer und Substrat, läßt sich eine besondere Aktivierung von Phenol durch die POE-Seitenkette postulieren.

7.7.4. Synthese und Analytik der Menthole

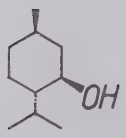
Cyclische Terpenalkohole sind in der Natur weit verbreitet.

Sie sind Bestandteil natürlicher Produkte wie der ätherischen Öle oder der Harze, jedoch sind nur wenige von ihnen als Riech- und Aromastoffe geeignet.

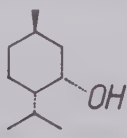
Pfefferminzöle enthalten als Hauptkomponente (-)-Menthol, gewöhnlich in Mengen um 50 %. Weitere Monoterpene des Pfefferminzöls sind unter anderen Menthon, Menthofuran und Jasmon. (-)-Menthol hat den charakteristischen Pfefferminzgeruch und wird wegen seines frischen, kühlenden Effekts in Kosmetika und Arzneimitteln verwendet.

Menthol, p-Menthan-3-ol, weist drei asymmetrische C-Atome auf und kommt somit in vier Paaren von Spiegelbildisomeren vor.

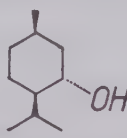
Die acht Stereoisomere sind sämtlich synthetisch zugänglich und sind, abgesehen von (-)-Menthol, nur in geringen Mengen in Pfefferminzölen enthalten. Die acht optisch aktiven Menthole unterscheiden sich in ihrer physiologischen Wirkung, wobei nur das (-)-Menthol, (1 R, 3 R, 4 S)-p-Menthan-3-ol, wegen seines Kühleffekts gefragt ist. Die anderen Isomere besitzen diesen Kühleffekt nicht.



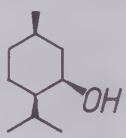
(-)-Menthol
(1R,3R,4S)



(+)-Neomenthol
(1R,3S,4S)



(+)-Isomenthol
(1R,3S,4R)



(+)-Neoisomenthol
(1R,3R,4R)

Für die Herstellung der Menthole gibt es eine große Anzahl technischer Verfahren[386]. Es konkurrieren die Gewinnung aus Pfefferminzölen, sowie halb- und vollsynthetische Methoden.

Vollsynthesen oder Synthesen aus optisch inaktivem Material erfordern eine asymmetrische Synthese oder eine anschließende Racemattrennung. Synthetisches, racemisches Menthol wird aus terpenoidem und nicht-terpenoidem Material, hauptsächlich aus Thymol, Pulegon, Menthon, Piperiton und Citronellal partialsynthetisch hergestellt[386)388)]. Ein entscheidender Verfahrensschritt bei allen erwähnten Synthesen ist die katalytische Hydrierung.

Geht man von terpenoiden, optisch aktiven Verbindungen aus, läßt sich die optische Aktivität oft über mehrere Reaktionsstufen erhalten. Die "richtige" Konfiguration bleibt bestehen und die Diastereomere, bzw. cis/trans-Isomere, sind destillativ trennbar.

Isomenthol und Neomenthol besitzen einen unangenehm dumpfen Geruch und Geschmack und müssen abgetrennt werden. Die bei der Synthese gebildeten stereoisomeren Menthole, die ebenso wie (-)(1 R)-Menthol R-Konfiguration am C^1 aufweisen, vornehmlich (+)(1 R)-Neomenthol und (+)(1 R)-Isomenthol, lassen sich durch Destillation abtrennen und anschließend zu einem Gleichgewichtsgemisch mit (-)-Menthol-Anteil epimerisieren.

Für asymmetrische Synthesen bzw. für die enantioselektive Hydrierung ist die Enantiomerentrennung, d.h. die GLC-Trennung aller acht stereoisomeren Menthole zur Bestimmung der optischen Reinheit von Interesse. Zur Trennung der cis/trans-Isomere reichen GC-Standardbedingungen aus. Chirale stationäre Phasen bieten sich an, um sowohl die Diastereomerenzusammensetzung als auch die Enantiomerenreinheit der Diastereomere in einem Analysengang bestimmen zu können.

7.7.4.1. Trennung der acht stereoisomeren Menthole

Methoden zur Trennung racemischer Mischungen (Selektand) in die optischen Antipoden mit Hilfe chiraler stationärer Phasen (Selektor) sind auf dem Gebiet der HPLC[126)-131)] und der GLC entwickelt worden.

Die gaschromatographische Enantiomerentrennung wichtiger Naturstoffklassen wurde an optisch aktiven Metallkomplexen als Stationärphasen (Komplexierungs-Gaschromatographie)[135)136)] und an chiralen Diamidphasen[132)133)] erreicht.

Die Verknüpfung der Amidphase mit einer polymeren Matrix führte zur Entwicklung chiraler Polysiloxane, die sich durch hohe thermische Stabilität auszeichnen und die Enantiomerentrennung zahlreicher Stoffklassen ermöglichen[12)134)].

Optisch aktive, polymere Siloxane sind unter dem Namen Chirasil-Val® und unter der Bezeichnung XE-60-L-Valin-S-α-Phenylethylamid im Handel erhältlich[133)].

Durch Verwendung von Hochauflösungskapillarsäulen sowie durch geeignete Derivatisierung, weisen die Substanzen ausreichende Flüchtigkeit und günstige chromatographische Eigenschaften wie Retentionszeit, Trennfaktor α und Peakform auf. Die Enantiomerentrennung chiraler Alkohole erfordert in der Regel eine Derivatisierung, um das durch Adsorption an der Säulenwand hervorgerufene Peaktailing zu vermeiden und um durch zusätzliche, zur Assoziation über Wasserstoffbrücken befähigte chemische Funktionen im Molekül, die chirale Erkennung des Selektor /Selektand-Systems zu erhöhen.

W. A. König[389)390)] beschreibt die Enantiomerentrennung chiraler Alkohole in Form ihrer Isopropylurethane. Dabei wird die Enantiomerendiskriminierung erhöht, die auf der Bildung diastereomerer Assoziate zwischen dem racemischen Selektand und dem optisch aktiven Selektor beruht. Enantiomere Alkohole lassen sich an Amidphasen auch ohne Derivatisierung trennen, wenn gut desaktivierte Glaskapillaren verwendet werden[391)]. Die derivatisierungsfreie Trennung chiraler Alkohole gelingt darüberhinaus durch Komplexierungs-Gaschromatographie[136)]. Chirale Alkohole sind wichtige Pheromonkomponenten.

Nachteile bei der Derivatisierung sind unvollständige Umsetzungen und das Auftreten von Neben-, Isomerisierungs- und Racemisierungsprodukten.

Durch Komplexierungs-Gaschromatographie wurden ($\pm$)-Menthol, ($\pm$)-Menthon und ($\pm$)-Isomenthon in die Antipoden getrennt[136)].

Eine Trennung von ($\pm$)-Neoisomenthol wurde nicht erreicht[392)].

Die Trennung der acht möglichen stereoisomeren Menthole als Isopropylurethane beschreibt W. A. König[389)]. Eine quantitative Grundlinientrennung des racemischen Gemischs war mit der 40 m-Glaskapillare belegt mit XE-60-L-Valin-S-α-Phenylethylamid nicht möglich.

Es wurde versucht, an Chirasil-Val eine Trennung sämtlicher Mentholisomere als Isopropylurethanderivate zu erreichen.

Die vier Diastereomere, Neomenthol, Neoisomenthol, Menthol und Isomenthol, lassen sich jeweils als racemische Einzelsubstanzen an Chirasil-Val-Glaskapillaren (20 m) in die entsprechenden Enantiomerenpaare trennen. Die Trennfaktoren erlauben eine quantitative Grundlinientrennung der zwei Antipoden. Die chirale Erkennung von Chirasil-Val als stationäre Phase bzw. als Selektor ist für eine wirksame Enantiomerendifferenzierung offensichtlich ausreichend.

Das Gemisch aller Konfigurationsisomere ließ sich jedoch nicht in die acht Einzelkomponenten trennen. Diastereomere werden dabei koeluiert. Die Trennung konnte durch sorgfältige Variation der Parameter wie Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases und lineare Temperaturprogrammierung soweit optimiert werden, daß an einer Quarzkapillare (20 m) und an einer Glas-Kapillare (30 m) belegt mit Chirasil-Val sechs der acht Isomere getrennt wurden. Gemeinsam eluiert wurden (-)-Isomenthol und (+)-Menthol.

Aufgrund der vorgegebenen physikalischen Parameter wie Polarität der Phase und Dampfdruck der Diastereomere erscheint eine vollständige Diastereomerendiskriminierung bei gleichzeitiger Enantiomerendiskriminierung an Chirasil-Val nicht möglich zu sein.

Um Peaküberlagerung und Koelution zu verhindern, müssen die Peakpositionen geeignet verschoben werden. Dies sollte durch Variation der Polarität realisierbar sein. Eine Trennung der Diastereomere, bzw. der cis/trans-Isomere, ist an Carbowax 20 M und mit Einschränkung auch an SE 30 problemlos möglich. Es lag nahe, durch Hintereinanderschalten zweier Trennkapillaren die Eigenschaft zur Trennung der Diastereomere mit der Eigenschaft zur Trennung der Enantiomere zu kombinieren. Das Zusammenmischen verschiedener Phasen unter-

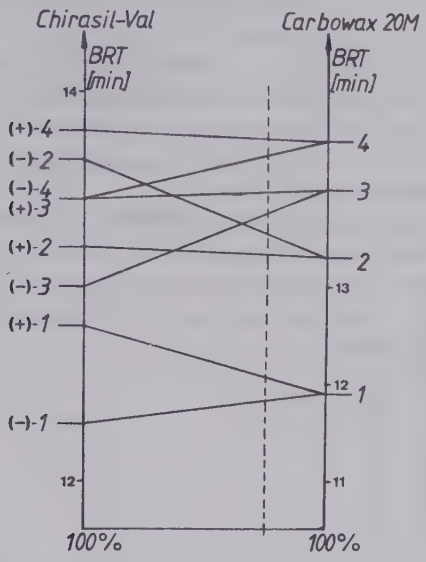
schiedlicher Polarität zur Verbesserung der Auflösung ist nur unter bestimmten Voraussetzungen möglich[393].

Das Konzept der sogenannten "Window-Diagramme" dient zur Vorhersage des Längenverhältnisses der verschiedenen Säulen, die für eine optimale Trennung in Reihe geschaltet werden müssen[393].

Vereinfachend werden nicht die Retentionsindices, sondern die Bruttoretentionszeiten sämtlicher Komponenten in Abhängigkeit von der jeweiligen Phase bestimmt und korreliert. Dabei sind Faktoren wie unterschiedliche Säulenlänge, Unterschiede in den Innendurchmessern der Kapillaren und verschiedene Filmdicke der Phasen zu berücksichtigen. Eine exakte Vorhersage der verschiedenen, zu kombinierenden Säulenlängen wird dadurch erschwert, daß ein Gradient in der Trägergasgeschwindigkeit über die Trennsäulen wirkt. Die Trägergasgeschwindigkeit am Einlaßteil ist im Mittel geringer als die am Säulenende zum Detektor hin. Nach Van Deemter ist die Trennstufenhöhe, neben der Art der Trennphase, von der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases abhängig, d.h. es gibt für jede Trennsäule nur eine optimale Trägergasgeschwindigkeit. Die Reihenfolge der Säulenschaltung hat demnach Einfluß auf die Auflösung.

Das Retentionsverhalten der isomeren Menthole wird an Chirasil-Val und an Carbowax 20 M bestimmt und korreliert.

Abbildung 17: Korrelationsdiagramm der isomeren Menthole



1 : Neomenthol
2 : Neoisomenthol
3 : Menthol
4 : Isomenthol

Glaskapillaren:

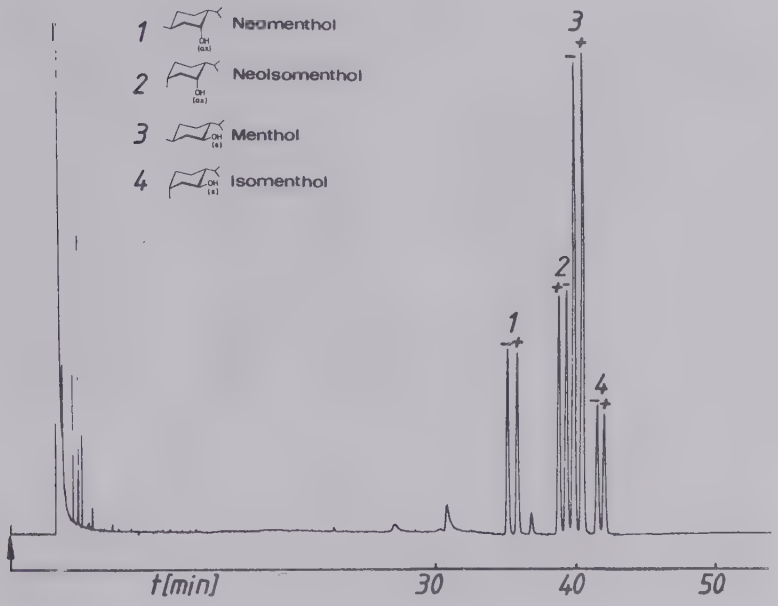
Chirasil-Val: 30 m x 0,25 mm 130 000 theoretische Böden
Carrier: 0,5 kg/cm^2 H_2 T = 150° C isotherm

Carbowax 20 M: 20 m x 0,25 mm 110 000 theoretische Böden
Carrier: 0,4 kg/cm^2 H_2 T = 150° C isotherm

BRT: Bruttoretentionszeit in Minuten

Aus dem Korrelationsdiagramm ergibt sich ein ungefähres Verhältnis Chirasil-Val : Carbowax = 30 : 70. Berücksichtigt man bei der Korrelation die Länge der Chirasil-Kapillare (30 m) im Vergleich zur Carbowax-Säule (20 m), so ergibt sich ein Verhältnis der zu kuppelnden Phasen von 40 % Chirasil-Val zu 60 % Carbowax. Bei dieser Zusammensetzung müßte eine Trennung sämtlicher Konfigurationsisomere möglich sein. Ein solches Verhältnis der stationären Phasen wird erreicht, indem man die Chirasil-Val-Kapillare (30 m) mit einer 40 m-Kapillare, belegt mit Carbowax 20 M, kuppelt. Die Glaskapillaren werden dabei einfach über ein Stück PTFE-Schrumpfschlauch miteinander verbunden. Mit dieser 70 m-Kapillare gelingt die quantitative Grundlinientrennung der acht stereoisomeren Menthole (Abbildung 18; Tabelle 37).

Abbildung 18: Trennung der acht stereoisomeren Menthole als Isopropylurethane



Glaskapillaren : 30 m Chirasil-Val/40 m Carbowax 20 M
Carrier : 1,8 kg/cm^2 H_2 T = 140° C isotherm

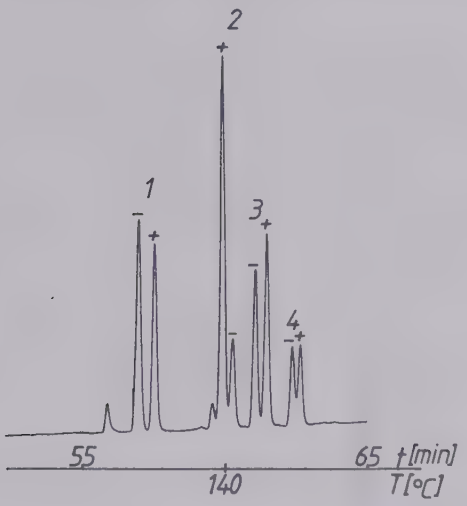
Tabelle 37: Trennung der acht stereoisomeren Menthole als Isopropylurethane (Abbildung 18)

Peak Nr.	Verbindung	Absolute Konfiguration	Trennfaktor $\alpha^{a)}$
1	(-)-Neomenthol	1 S, 3 R, 4 R	1,0175
1	(+)-Neomenthol	1 R, 3 S, 4 S	
2	(+)-Neoisomenthol	1 R, 3 R, 4 R	1,0159
2	(-)-Neoisomenthol	1 S, 3 S, 4 S	
3	(-)-Menthol	1 R, 3 R, 4 S	1,0155
3	(+)-Menthol	1 S, 3 S, 4 R	
4	(-)-Isomenthol	1 S, 3 R, 4 S	1,0149
4	(+)-Isomenthol	1 R, 3 S, 4 R	

a) aus den Bruttoretentionszeiten bei 140° C

Bei einem Verhältnis von 30 % Chirasil-Val zu 70 % Carbowax 20 M, im Korrelationsdiagramm Chirasil/Carbowax = 20 : 80, sind die Trennfaktoren geringer, die Auflösung der Peaks wird schlechter (Abbildung 19).

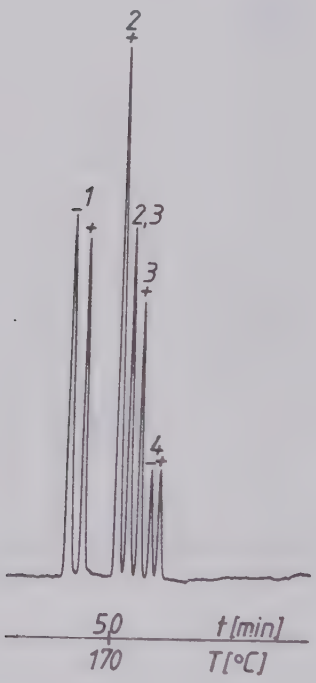
Abbildung 19: Trennung der stereoisomeren Menthole an
30 % Chirasil-Val/70 % Carbowax 20 M



Glaskapillaren : 20 m Chirasil-Val/40 m Carbowax 20 M
Carrier : 2,0 kg/cm^2 H_2 T = 110/30/1/180° C

Bei einem Verhältnis von 50 % Chirasil-Val zu 50 % Carbowax 20 M, im Korrelationsdiagramm Chirasil/Carbowax = 40 : 60, kommt es zu Peaküberlagerung und es werden (-)-Neoisomenthol und (-)-Menthol koeluiert (Abbildung 20).

Abbildung 20: Trennung der stereoisomeren Menthole an 50 % Chirasil-Val/50 % Carbowax 20 M



Glaskapillaren : 20 m Chirasil-Val/20 m Carbowax 20 M
Carrier : 1,1 kg/cm^2 H_2 T = 110/30/3/200° C

Die analoge Korrelation von Chirasil-Val mit SE 30 ließ, im Gegensatz zur Korrelation Chirasil/Carbowax, keine quantitative Grundlinientrennung sämtlicher Mentholisomere zu.

Wasserstoffbrücken dürften als wichtigste diastereotope Assoziationswechselwirkungen zur Enantiomerendiskriminierung führen.

Bei der Trennung der stereoisomeren Menthole (Abbildung 18) läßt sich eine Korrelation zwischen der Konfiguration und dem Retentionsverhalten aufzeigen.

Bezüglich der Diastereomerentrennung an Carbowax beobachtet man ein Retentionsverhalten, das von der Konfiguration der Hydroxygruppe abhängt. Die Konfigurationsisomere mit der OH-Gruppe in axialer Position, Neomenthol und Neoisomenthol, werden zuerst eluiert. Wesentlich ist darüberhinaus die Korrelation von absoluter Konfiguration und Retentionsverhalten des Selektanden mit der absoluten Konfiguration des Selektors.

Ist der Selektor L-konfiguriert, so erwartet man in der Regel eine Elutionsreihenfolge der Selektanden von D vor L. Bei der spiegelbildlichen Stationärphase kommt es dann zu Peakinversion.

Je nach Derivatisierungsstrategie kann jedoch unterschiedliches Retentionsverhalten stickstoff-freier und stickstoffhaltiger Selektanden an Chirasil-Val beobachtet werden. So werden die L-konfigurierten 2-Hydroxycarbonsäurealkylester an der L-Phase vor den D-Enantiomeren eluiert[394], während umgekehrt bei den mit Isopropylisocyanat derivatisierten Hydroxycarbonsäureestern, Carbamoyloxyester, die S-Enantiomere länger zurückgehalten werden[395].

Eine solche Korrelation wird bei den als Isopropylurethane vorliegenden Mentholen bestätigt. Alle Enantiomere, die in 3-Stellung R-Konfiguration aufweisen, werden an der L-Phase als erster Peak eluiert, während die entsprechenden S-Antipoden länger zurückgehalten werden. Korrelierende Einflüsse struktureller Faktoren von Selektand und Selektor auf die Enantiospezifität sind für mechanistische Betrachtungen der chiralen Erkennung von großer Bedeutung.

Die aufgezeigte quantitative Bestimmung sämtlicher Mentholisomere ermöglicht eine verfeinerte Analytik der bei der

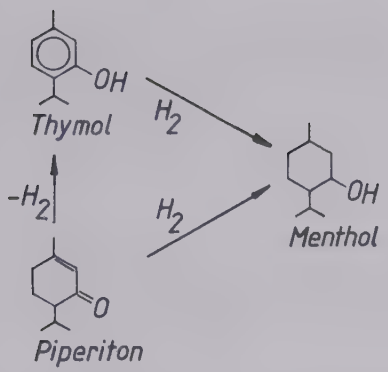
Synthese von (-)-Menthol auftretenden Reaktionsprodukte und bei der Gehaltsbestimmung und Identitäts- und Reinheitsprüfung von Pfefferminzölen verschiedener Provenienz und unterschiedlicher Handelsqualität.

7.7.4.2. Hydrierung von Thymol zu Menthol

Thymol, 2-Isopropyl-5-methylphenol, ist Hauptbestandteil von Thymianöl und ist in zahlreichen weiteren ätherischen Ölen enthalten. Es ist außerdem leicht durch Dehydrierung von Piperiton, 1-Methyl-4-isopropylcyclohexenon-3, zugänglich.

Piperiton ist Hauptbestandteil von Eukalyptusöl und wird industriell zu Menthol hydriert.

Thymol wird in der Parfümerie verwendet und es ist das bevorzugte Ausgangsmaterial zur Herstellung von racemischem Menthol. Bei der Hydrierung von Thymol erhält man die Mentholisomere in unterschiedlichen Mengen. ($\pm$)-Menthol wird destillativ von den übrigen Isomeren abgetrennt und durch Racematspaltung in die optischen Antipoden gespalten.



Bei der Hydrierung von Thymol mit PS-g-POE_{7000}-Rh (Kat. Nr. 9) bilden sich ausschließlich Neomenthol und Neoisomenthol.

Tabelle 38: Hydrierung von Thymol mit PS-g-POE_{7000}-Rh

Zeit (h)	Solvens	Umsatz (%)	Menthole (%) Neo- (-)	Neo- (+)	Neoiso- (+)	Neoiso- (-)	Menthol (-)	Menthol (+)	Iso- (-)	Iso- (+)
40	THF	40	8	8	12	12	-	-	-	-
72	CH_2Cl_2	34	7	7	10	10	-	-	-	-

1 g Kat. Nr. 9 (1,13 Gew. % Rh) ≙ 11,3 mg Rh ≙ 0,11 mmol Rh
2 mmol Thymol 80 ml Solvens 80 bar H_2 T = 60° C

Das Hauptprodukt der Thymolhydrierung ist (±)-Neoisomenthol.

Da die Wasserstoffanlagerung über eine cis-Addition verläuft, d.h. der Wasserstoff greift von derselben Seite bezüglich der Ringebene an, bilden sich ausschließlich die cis-3,4-Produkte, (±)-Neomenthol und (±)-Neoisomenthol, mit der Hydroxygruppe in axialer Position und mit der Isopropylgruppe in equatorialer Lage.

Bei gleichsinnigem Angriff bezüglich der Aromatenringebene besitzen alle Substituenten gleiche Konfiguration, d.h. die Bildung von (1 R, 3 R, 4 R)(+)-Neoisomenthol und dessen Spiegelbild (1 S, 3 S, 4 S)(-)-Neoisomenthol ist bevorzugt.

Neomenthol weist in 3- und 4-Stellung die gleiche Konfiguration auf wie Neoisomenthol. Hydrierprodukte sind (1 S, 3 R, 4 R)(-)-Neomenthol und (1 R, 3 S, 4 S)(+)-Neomenthol.

Die trans-3,4-Produkte, (±)-Menthol und (±)-Isomenthol, werden unter kinetischer Kontrolle nicht gebildet, da sie bezüglich C^3 bzw. C^4 gegensinnig konfiguriert sind.

Bei der Hydrierung von R-(-)-Piperiton mit PS-g-POE_{6000}-Pd (Kat. Nr. 13, 14) werden keine Menthole erhalten. Die H_2-Aufnahme ist gering und der Umsatz an Piperiton liegt bei 10 %. Bei den gebildeten Hydrierprodukten dürfte es sich um (1 R, 4 R)(+)-Isomenthon bzw. (1 S, 4 R)(+)-Menthon handeln, unter der Voraussetzung, daß die Konfiguration am C^4 bei der Umsetzung erhalten bleibt. Da die Trennung der isomeren Menthole an der 70 m-Chirasil/Carbowax-Kapillare optimiert ist, muß die gaschromatographische Analyse der Menthone und Isomenthone an anderen Trennkapillaren optimiert werden. Die diastereoselektive Hydrierung der Doppelbindung und der Ketogruppe im Piperiton zu Mentholisomeren gelingt mit den immobilisierten Katalysatoren unter Normalbedingungen nicht.

7.8. Asymmetrische Hydrierung

Die Häufigkeit chiraler Strukturen und optisch aktiver organischer Moleküle in der Natur gab den Anstoß zur Synthese chiraler, biologisch aktiver Substanzen in möglichst hoher optischer Reinheit.

Das Phänomen der Chiralität spielt bei den Lebensvorgängen eine entscheidende Rolle.

In vielen Fällen ist die erwünschte Wirkung eines optisch aktiven Arzneimittels nur auf das Enantiomer mit der "richtigen" Konfiguration zurückzuführen. Das "falsche" Enantiomer durchläuft den Körper bestenfalls unverändert, es sind jedoch Fälle bekannt, bei denen es toxisch oder auch teratogen wirken kann.

Die asymmetrische Synthese[398)] ist eine der möglichen Strategien zur Herstellung chiraler Verbindungen. Durch asymmetrische Synthese wird ein prochirales Substrat durch ein chirales Reagens in ein chirales Produkt überführt[399)]. Die ökonomischste Form der chiralen Information bietet die asymmetrische Katalyse unter Verwendung eines optisch aktiven Katalysators.

Besondere Fortschritte wurden bei der katalytischen asymmetrischen Hydrierung, der katalytischen asymmetrischen Epoxidierung und bei Reaktionen zur Knüpfung von C-C-Bindungen unter stereochemischer Kontrolle erreicht[400)].

Die intensive Bearbeitung der metallkatalysierten asymmetrischen Synthese mit optisch aktiven Reagentien, die als chirale Liganden mit dem Metallzentrum koordiniert sind, erbrachte ein grundlegendes Verständnis der komplexen Mechanismen der homogenkatalysierten Reaktionen. Die Entwicklung von Rhodiumkomplexen als Hydrierkatalysatoren nach Wilkinson und die Darstellung optisch aktiver Bisphosphane ermöglichten die

asymmetrische Hydrierung prochiraler Olefine in beachtlichen optischen Ausbeuten bis nahe 100 % e. e. ('enantiomeric excess').

Durch asymmetrische Homogenkatalyse wurde die Hydrierung von Dehydroaminosäuren zu Aminosäuren in Gegenwart optisch aktiver Rh-Komplexe mit nahezu 100 %iger Enantioselektivität möglich.

Trotz des hohen Preises von Rhodium und der aufwendigen Synthese des optisch reinen Liganden DIPAMP ist es wirtschaftlicher, L-DOPA durch katalytische asymmetrische Hydrierung zu synthetisieren, als es durch klassische Synthese und Racematspaltung herzustellen.

Intensiv bearbeitet wurde die Rh-katalytisierte asymmetrische Homogenhydrierung von Zimtsäure- und Acrylsäure-Derivaten zu den entsprechenden Phenylalanin- bzw. Alanin-Derivaten zur Gewinnung der (S)-konfigurierten Proteinaminosäuren.

Mit der Entwicklung des Chelatphosphans DIOP[401] gelang H. B. Kagan[402] ein entscheidender Durchbruch. Bei der asymmetrischen Hydrierung der Aminosäurevorläufer, der prochiralen Enamide, in Anwesenheit der chiralen Phosphane DIOP, DIPAMP, CHIRAPHOS und BPPM liegt die Enantiomerenreinheit in allen Fällen bei über 90 % e.e.[403)404)].

Für andere prochirale Substrate ist jedoch die Stereoselektivität geringer, die optischen Ausbeuten liegen wesentlich niedriger.

Es werden chirale Rh-, Pd- und Co-Katalysatoren mit optisch aktiven Liganden, mit und ohne Phosphoratom, für die asymmetrische Hydrierung prochiraler Olefine und Ketone referiert[173)405)].

Umfangreiche Übersichtsartikel beschreiben die asymmetrische Homogenkatalyse mit chiralen Metallkomplexen für die asymmetrische Hydrierung, asymmetrische Epoxidierung, Hydrosilylierung, Isomerisierung, Hydroformylierung und weitere Reaktionstypen[402)406)-412)].

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, der Frage nachzugehen, ob ähnliche Resultate nicht auch mit heterogenen, chiralen Katalysatoren zu erreichen wären, die sich im Gegensatz zu den homogenen Katalysatoren leicht aus dem Reaktionsgemisch abtrennen lassen und wiederverwendbar sind. Biopolymere und chirale lösliche Polymere sind für die asymmetrische Übergangsmetallkatalyse bekannt[173)405)].

An vernetztem Polystyrol immobilisierte chirale Reagentien dienen als chirale Trennmedien[413)] und zur Umwandlung prochiraler Substrate[58)59)66)414)] durch asymmetrische Synthese. Man erhofft sich einen Polymereffekt bezüglich der Steigerung der Enantioselektivität durch die verminderte Mobilität der Substrate aufgrund der relativen Starrheit der polymeren Matrix[414)415)].

An einer PS/DVB-Matrix immobilisierte chirale Rhodiumkomplexe zur asymmetrischen Hydrierung prochiraler Enamide werden von J. K. Stille beschrieben[415)]. Es werden optische Ausbeuten bis zu 70 % e.e. erreicht. Die bei heterogenen Systemen im allgemeinen geringere Selektivität wird darauf zurückgeführt, daß verschiedenartige aktive Zentren vorhanden sind, die eine Gesamtselektivität ergeben, die sich aus der unterschiedlichen Selektivität der einzelnen Zentren zusammensetzt[410)].

Neben Rhodiumkatalysatoren werden an Ionenaustauscherharze gebundene Palladiumkomplexe mit chiralen Aminosäureliganden, PS/DVB-L-Ala-Pd, zur Hydrierung der Enamide vorgeschlagen[416)].

U. Nagel[417] beschreibt einen an Silicagel und an PS/DVB gebundenen chiralen Bisphosphan-Rh-Komplex, der die Hydrierung von (Z)-(Acetylamino)zimtsäure mit 95 % e. e. zu (S)-N-Acetylphenylalanin katalysiert.

Eine solche Enantioselektivität ist bei Heterogenkatalysatoren bislang einzigartig. Die Hydrierung verläuft nur wenig langsamer als in homogener Lösung und der abfiltrierte Katalysator kann ohne Minderung der Selektivität wiederverwendet werden.

Die dargestellten Pfropfcopolymersysteme werden ebenfalls als Katalysatorträger zur asymmetrischen Hydrierung von (Z)-(Acetylamino)zimtsäuremethylester eingesetzt.

Verwendet man als Substrat statt der freien Dehydroaminosäure den entsprechenden Zimtsäuremethylester, so hat man zum einen den Vorteil der guten Löslichkeit des Substrats in den Lösungsmitteln, in denen auch die Matrix quillt, d.h. man ist nicht allein auf stärker polare Solventien wie Ethanol angewiesen. Zum anderen sind der Acetaminozimtsäureester und sein Hydrierprodukt, N-Acetyl-phenylalaninmethylester, genügend flüchtig und als Derivat genügend stabil, sodaß eine schnelle, direkte GLC-Analytik der Reaktionsprodukte an Chirasil-Val möglich ist. Die Überführung der Aminosäuren in die PFP/Methylester-Derivate entfällt.

Zur Peakidentifizierung werden D- und L-Phenylalanin in das entsprechende N-Acetyl-O-Methyl-Derivat überführt und coinjiziert.

Bei der Hydrierung von (Z)-(Acetylamino)zimtäuremethylester ist mit dem löslichen, optisch aktiven Polyester (S)-(-)-Polylactid, PLA, und mit dem immobilisierten Polylactid PS-g-PLA (Polymer Nr. 21) in Anwesenheit des dimeren Rhodium-chloro-cyclooctadien-1,5-Komplexes, $[Rh(COD)Cl]_2$, bzw. von Palladiumkomplexen keine optische Induktion nachweisbar. Die Substratumsätze sind mit dem Rh-Katalysator unter Normalbe-

dingungen nur gering, sodaß bei höherem H_2-Druck hydriert werden muß.

Bei den immobilisierten Pd-Katalysatoren ist die Hydriergeschwindigkeit größer, d.h. es wird bei 1 atm H_2 und Raumtemperatur bis annähernd quantitativem Substratumsatz hydriert.

Tabelle 39: Hydrierung von (Z)-(Acetylamino)zimtsäuremethylester mit PS-g-PLA-Palladium

Zeit (h)	Umsatz %	Phenylalanin[a)] R %	S %	e. e. %
3	98	49	49	-

a) als N-Acetylphenylalaninmethylester
400 mg Katalysator (0,5 Gew. % Pd) ≙ 2 mg Pd
0,5 mmol Substrat 50 ml Toluol 1 atm H_2 RT

Mit dem an PS-g-POE-OH immobilisierten (-)-DIOP-Rhodiumkomplex, ClRh(-)-DIOP, muß die Hydrierung unter H_2-Druck im Autoklav durchgeführt werden. Der chirale Komplex ClRh(-)-DIOP kann in situ erzeugt werden, indem man $[Rh(COD)Cl]_2$ pro mol Rhodium mit zwei mol chiralem Bisphosphan versetzt[419)]. Der PS-g-POE_{6000}-Rh/(-)-DIOP-Katalysator induziert keine Chiralität.

Tabelle 40: Hydrierung von (Z)-(Acetylamino)zimtsäuremethylester mit PS-g-POE_{6000}-Rh/(-)-DIOP

Druck (bar)	Zeit (h)	Umsatz %	Phenylalanin[a)] R %	S %	e. e. %
60	20	76	38	38	-

a) als N-Acetylphenylalaninmethylester
0,5 mmol Substrat 50 ml Toluol Raumtemperatur

Palladiumkatalysatoren sind aktiver und es genügen Normalbedingungen zur Umsetzung der Dehydroaminosäure. Zur Hydrierung des Zimtsäuresubstrates wird der an PS-g-POE_{6000} immobilisierte Palladium-(S)-Leucinkomplex (Katalysator Nr. 14) verwendet. Man hydriert bis zur Aufnahme von einem Äquivalent Wasserstoff.

Tabelle 41: Hydrierung von (Z)-(Acetylamino)zimtsäuremethylester mit PS-g-POE_{6000}-Pd-(S)-Leu

Zeit (h)	Umsatz %	Phenylalanin[a] R %	S %	e. e. %
18	100	50,6	49,4	1,2

a) als N-Acetylphenylalaninmethylester
180 mg Kat. Nr. 14 (1,6 Gew. % Pd) ≙ 2,9 mg Pd
0,5 mmol Substrat 50 ml Toluol 1 atm H_2 RT

Hydriert man unter H_2-Druck, so tritt keine Induktion auf. Der Leucinligand wird bei der Umsetzung nicht abgespalten.

Bei der Hydrierung wird das nicht natürlich vorkommende D-Phenylalanin in einer optischen Ausbeute von 1,2 % e. e. gebildet. Die Bildung des "falschen" Enantiomers wurde unter Verwendung eines immobilisierten Palladium-(S)-Alanin-Komplexes bereits beobachtet[416].

Gründe für die geringe Selektivität der heterogenen Katalysatoren sind in den veränderten strukturellen Gegebenheiten aufgrund der Heterogenisierung zu suchen.

In den Fällen, bei denen keine optische Induktion beobachtet wurde, steht der Beweis für das eventuelle Vorhandensein chiraler Aktivzentren in der vernetzten Matrix noch aus.

Die Kenntnis der Reaktionsmechanismen und der strukturellen Gegebenheiten der für die optische Induktion entscheidenden Schritte wäre eine Grundvoraussetzung zur gezielten Verbesserung der Enantioselektivität bei der asymmetrischen Heterogenkatalyse.

Man sollte nie vergessen, daß auch die definierten chiralen Homogenkatalysatoren nur bei den prochiralen Enamiden überzeugende Enantioselektivität bei der Hydrierung aufweisen, während die optischen Ausbeuten bei geringsten strukturellen Veränderungen von Substrat oder Katalysator bereits rapide absinken.

Asymmetrische Katalysatoren kommen in ihrer Stereoselektivität den Enzymen in günstigen Fällen nahe. Sie sind jedoch in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit den Enzymen deutlich unterlegen.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

Alle Versuche erfordern, sofern nicht anders vermerkt, Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff.

Die Umsetzungen wurden in einer gereinigten Argon-Atmosphäre durchgeführt. Glasgeräte und Lösungsmittel wurden entsprechend vorbehandelt.

Die Arbeiten zur Stickstoff-Fixierung erfolgten unter trockenem Stickstoff.

Die Versuche zur katalytischen Hydrierung wurden unter hochreinem Wasserstoff ausgeführt.

Monomere wurden, wie in Ref. 276) empfohlen, gereinigt und entstabilisiert.

1.1. Geräte und Instrumente

Atomabsorption	:	Beckman 1248 Perkin-Elmer 400 S, Steuereinheit HGA 76B Perkin-Elmer 4000
Dampfdruckosmometer	:	Knauer mit Temperatur-Meßgerät (Knauer) Universalsonde
Elementaranalysen	:	Carlo Erba Mod. 1104

Gaschromatographie	:	Carlo Erba Fractovap 2101 und 2150 Dani 3900 alle Geräte mit FID und Temperatur-programmierung, Wasserstoff als Trägergas Splitverhältnis 1 : 20 bis 1 : 30
GC/MS-Kopplung	:	Varian MAT 112 S
Integratoren	:	Spectra Physiks System I Spectra Physiks 4270 Trilab Model II Hewlett Packard 3390 A
IR-Spektroskopie	:	Perkin-Elmer 281 und Infracord
Massenspektrometrie	:	Varian MAT 711
NMR-Spektroskopie	:	Bruker WP 80, WH 90, WM 400, HFX 90
Polarimeter	:	Perkin-Elmer 241

Microdosimat mit pH-Meter E 512, Impulsomat E 473, Metrohm, Herisau, Schweiz

Schmelzpunktsapparatur nach D. Tottoli Typ SMP 20, Büchi, Schweiz

Ultra-Kryostat UK-80 DW, Dr. R. Wobser KG

1.2. Lösungsmittel

Sämtliche Lösungsmittel wurden vor Gebrauch gereinigt und mit Argon gesättigt.

Diethylether, THF, Dioxan, Toluol, Benzol (thiophenfrei) und Isopropanol wurden über Natriumdispersion destilliert.

Halogenhaltige Solventien wurden durch zweimalige Destillation über Phosphorpentoxid gereinigt.

Essigester wird über Calciumchlorid vorgetrocknet und über Kaliumcarbonat destilliert.

1.3. Gase

Argon-Spezial (Linde, Messer-Griesheim) und Stickstoff (99,995 %), Messer-Griesheim, wurden durch Überleiten über einen Oxisorb®-Kontakt von Sauerstoff befreit.

Restfeuchtigkeit wurde über Sicapent® (Merck) und Blaugel (Merck) entfernt.

Wasserstoff : 99,999 % (Messer-Griesheim)

1.4. Chemikalien und Reagentien - Herstellung der Ausgangsverbindungen

Grundchemikalien wurden von den Firmen Merck, Ega, Riedel-De Haën und Fluka bezogen.

Aminosäuren	:	Ajinomoto Co., Inc., Tokyo, Japan
Aminosäurederivate	:	Fluka AG, Aldrich-Chemie
Boran-THF-Komplex	:	Aldrich-Chemie, 1 m Lösung in THF
2-Chlorethylisocyanat	:	Fluka AG, fraktionierte Destillation

Ethylmagnesiumbromid	:	Nach der üblichen Methode zur Darstellung von Grignard-Reagentien in THF erhalten und unter Argon aufbewahrt
Formaldehyd	:	Merck, 37 %ige Lösung in Wasser
Kalium-tert.-butylat	:	Merck, sublimiert und unter Argon aufbewahrt
L-(+)-Milchsäure	:	Carl Roth, Fluka AG
Natriumborhydrid	:	Merck, Pulver
Polyoxyethylen	:	Carl Roth, Chemische Werke Hüls, Marl, zweimal aus Methylenchlorid/Ether umgefällt
Triphenylphosphan	:	Merck, umkristallisiert aus Ehtanol

1.4.1. Funktionalisierte Styrol/Divinylbenzol-Copolymere

PS/DVB-CH_2Cl :

Bio Beads S-X1, chloromethyl, 200-400 mesh, Bio-Rad
1,28 meq Cl/g Harz DF = 14,3 % RS
1,37 meq Cl/g Harz DF = 15,4 % RS

durch Auswaschen gereinigt wie empfohlen
(Bio-Rad Katalog K 1985)

Lewatit, OC 1018, Bayer AG, Leverkusen
4,52 meq Cl/g Harz DF = 62,6 % RS

PS/DVB-CH=CH_2 :

dargestellt aus PS/DVB-CH_2Cl durch Wittig-Reaktion nach Ref. 108) und 312)

0,8 meq -CH=CH_2/g Harz DF = 8,5 % RS

Elementaranalyse:

ber.:	C 92,30 %	H 7,70 %	Cl 0,00 %
gef.:	C 92,21 %	H 7,66 %	Cl 0,13 %

PS/DVB-CH_2CN :

dargestellt aus PS/DVB-CH_2Cl und Natriumcyanid nach Ref. 360)

1,32 meq CN/g Harz

Elementaranalyse:

ber.:	C 90,63 %	H 7,41 %	N 1,96 %	Cl 0,00 %
gef.:	C 90,69 %	H 7,45 %	N 1,86 %	Cl 0,00 %

PS/DVB :

Copolymer aus 80 % Styrol und 20 % Divinylbenzol, 200-400 mesh, Fluka AG

Bio Beads S-X4, 200-400 mesh, Bio-Rad

Copolymer aus 99 % Styrol und 1 % Divinylbenzol, 200-400 mesh, Fluka AG

1.4.2. Monomere

Isobutylen : H. Mast GmbH, das Gas wird durch einen KOH-Trockenturm geleitet, in Schlenkgefäße einkondensiert und über KOH aufbewahrt

L-(-)-Lactid : Boehringer Ingelheim KG bzw. dargestellt aus L-(+)-Milchsäure nach Ref. 269) und 426)

2-Methyl-2-oxazolin : Ega-Chemie, über Natrium destilliert

N-Vinyl-2-pyrrolidon : Aldrich-Chemie, Merck fraktionierte Destillation

1.4.3. Lewis-Säuren

Alkylaluminiumverbindungen $Et_{3-n}AlCl_n$ (n = 0, 1, 2)

Et_3Al : Schering 10 %ige Lösung in Toluol
Et_2AlCl : Fluka AG 15 %ige Lösung in Toluol
$EtAlCl_2$: Ethyl S. A. Brüssel, 5 %ige Lösung in n-Hexan

Bortrifluorid-Ethylether-Komplex : Merck

Bortrichlorid : Aldrich-Chemie, 1 m Lösung in CH_2Cl_2

Diethylzink : Ventron, 15 %ige Lösung in n-Hexan

Zinn(IV)-chlorid: Merck, 10 %ige Lösung in Toluol

1.4.4. Radikalbildner

AIBN, TBP : Merck

Benzoylperoxid : Merck, mit 25 % Wasser

Tributylzinnhydrid : Ega-Chemie

1.4.5. Halogenoübergangsmetallkomplexe

Cyclopentadienyltitantrichlorid : dargestellt nach R. D. Gorsich[424]

Titanocendichlorid : Fluka AG, umkristallisiert aus Chloroform

Rhodium(III)-chlorid Trihydrat : Degussa, Ventron

Tris(triphenylphosphan)-rhodium(I)-chlorid: dargestellt nach G. Wilkinson et al.[352]

Chloro(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I)-Dimer: Aldrich-Chemie

Chloro-rhodium-(-)-DIOP-Komplex : dargestellt nach R. Glaser et al.[419]

Palladium(II)-chlorid : Degussa, Merck

Lithiumtetrachloropalladat(II) : aus LiCl und $PdCl_2$ in THF bei Raumtemperatur

Bis(benzonitril)-palladium(II)-chlorid: dargestellt nach M. S. Kharash et al.[425]

Dichloropalladium(II)-Komplex mit H-Leu-OMe $(L\text{-}LeuOMe)_2PdCl_2$ dargestellt analog S. M. Paraskewas et al.[380]

1.4.6. Substrate für die katalytische Hydrierung und Hydrogenolyse

Cyclohexen : Merck, fraktionierte Destillation

2-Pentin : Merck

Methyllinolenat : Aldrich-Chemie

Sojaöl : Unilever (Glycerinester)

Rapsöl : Lurgi Technik (Rapsölfettsäure)

Anthrachinon-Arbeitslösung : Peroxid-Chemie

Phenol, Thymol, 4-tert.-Butylphenol : Merck

L-Cystin : Diamalt München, reinst

Aminosäurederivate : wurden von Herrn Dr. W. Stüber zur Verfügung gestellt

(Z)-(Acetylamino)zimtsäuremethylester : wurde von Herrn Dr. W. Schumann zur Verfügung gestellt

1.4.7. Reagentien und Referenzsubstanzen für die Analytik

4-tert.-Butylcyclohexanol : Aldrich-Chemie, Isomerengemisch

DBA, DABCO : Merck

Diazomethanlösung : aus Nitrosomethylharnstoff nach Ref. 423)

Fettsäuren : Merck, Carl Roth

Isopropylisocyanat	: Fluka AG
Mentholproben	: Haarmann & Reimer, Holzminden
Olefine	: Riedel-De Haën AG
Phenylisocyanat	: Merck, fraktionierte Destillation
TBAO	: Merck, 40 %ige wässrige Lösung

Standardlösungen für die AAS : Ega-Chemie

2. Analytik

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Chemischen Instituts der Universität Tübingen von Herrn Wurmstich durchgeführt.

2.1. Bestimmung der Metallgehalte durch AAS

Die unlöslichen Proben werden durch Oxidationsschmelze mit Peroxid nach Wurzschmitt in einer Nickelbombe[222)324)], durch Erhitzen mit Schwefelsäure/Salpetersäure in einem Autoklav mit Teflon-einsatz oder in einer verschlossenen Ampulle mit HCl/Propionsäure bei 150°C aufgeschlossen.

Ungelöste Bestandteile werden abfiltriert. Die salzsaure Lösung ist gebrauchsfertig zur Elementbestimmung. Als Eichlösung dient ein Standard in salzsaurer Lösung.

2.2. Ammoniak-Bestimmung

Gebildeter Ammoniak wird durch Kjeldahl-Destillation und anschließende Titration bestimmt[324)].

2.3. Bestimmung des Gehalts der EtMgBr-Lösung

Die Analyse von Grignard-Verbindungen erfolgt nach Ref. 342).

2.4. Bestimmung der OHZ der PS-g-POE-Pfropfcopolymere

Die Bestimmung der Hydroxylzahl wird nach dem entwickelten Verfahren[222)] durchgeführt.

In drei 100 ml-Meßkolben werden die folgenden Vorratslösungen mit reinem Toluol angesetzt:

10 ml Dibutylamin	/100 ml Toluol
10 ml Phenylisocyanat	/100 ml Toluol
300 mg Diazabicyclooctan	/100 ml Toluol

Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit wird eine genau eingewogene Menge an Copolymer (300-400 mg) in 20 ml reinem Tuluol gequollen. Nach Zugabe von 2 ml PhNCO-Lösung und 2 ml DABCO-Vorratslösung wird die Suspension unter Argon 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Man versetzt mit 5 ml der DBA-Lösung und rührt weitere 2 Stunden nach. Man gibt 50 ml Isopropanol und etwas Bromkresolgrün-Indikator zu und titriert das überschüssige Dibutylamin mit 0,1 n Salzsäure bis zu einem scharfen Farbumschlag von blau nach gelb.

Die Kontroll-Lösungen PhNCO/DABCO/DBA und DBA/DABCO werden unter den gleichen Bedingungen und den gleichen Mengenverhältnissen angesetzt und analog titriert.

2.5. Derivatisierung von Fettsäuren

Die Fettsäureglyceride im Sojaöl müssen nach der Hydrierung in die entsprechenden Methylester überführt werden. Die Fettsäuremethylester werden gaschromatographisch an Carbowax 20M getrennt und die Fettsäurezusammensetzung wird bestimmt.

Man erhitzt 600 mg Öl mit 20 ml 0,5 n ethanolischer Kalilauge unter Argon 1 Stunde am Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Wasser versetzt und mit 1 n Schwefelsäure angesäuert. Die anfallenden freien Fettsäuren werden in Petrolether 30/50 aufgenommen.

Man wäscht die organische Phase mit Wasser säurefrei und rotiert den Petrolether ab. Der Rückstand wird in Methanol gelöst und bis zur bleibenden Gelbfärbung mit Diazomethanlösung versetzt.

Nach einer Stunde werden die flüchtigen Bestandteile vorsichtig abgezogen und der Rückstand wird in 100 ml Ether aufgenommen.

Man wäscht die Etherphase mit 10 %iger Natronlauge und Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Das Trockenmittel wird abfiltriert, die organische Phase wird eingeengt und gaschromatographisch analysiert.

Die freien Fettsäuren im Rapsöl werden nach der Hydrierung wie oben beschrieben mit CH_2N_2/MeOH in die Methylester überführt und gaschromatographisch untersucht.

2.6. Derivatisierung von Aminosäuren

1 mg Aminosäure wird in einer verschließbaren, dickwandigen, konischen Ampulle mit 1 ml 5 n HCl in Methanol versetzt und 30 Minuten auf 110°C erhitzt. Bei Raumtemperatur wird das Reagens im Stickstoffstrom abgeblasen. Der Rückstand wird in 0,25 ml Methylenchlorid aufgenommen, mit 0,05 ml PFP-Anhydrid versetzt und 10 Minuten auf 110°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung im Stickstoffstrom zur Trockne eingeengt und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Die Lösung ist gebrauchsfertig für die GLC-Analyse.

2.7. Derivatisierung der Menthole

Die Mentholproben (0,5 mg) werden in einer verschlossenen Ampulle mit 0,2 ml Methylenchlorid und 0,1 ml Isopropylisocyanat 1 Stunde auf 110°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das überschüssige Reagens im Stickstoffstrom abgeblasen.

Zur GLC-Analyse werden die Isopropylurethan-Derivate in Methylenchlorid gelöst.

2.8. Gaschromatographische Analyse

2.8.1. Alkine, Alkene, Alkane

DURABOND DB1-30N (Fused Silica)

Carrier: 0,6 kg/cm² H_2

T = 30°C isotherm

PS 255-X (Petrarch Systems) Dickfilm

30 m x 0,25 mm Weichglaskapillare

Carrier: 0,25 kg/cm² H_2

T = 52°C isotherm

2.8.2. Fettsäurezusammensetzung

Trennung der cis-, und trans-Fettsäuren als Methylester.
Carbowax 20M

23 m x 0,25 mm Weichglaskapillare

Carrier: 0,75 kg/cm² H_2

T = 164°C isotherm

2.8.3. Enantiomerentrennung von Aminosäuren

Trennung als PFP/Methylester

Chirasil-Val

20 m x 0,3 mm Duranglaskapillare

Carrier: 0,4 kg/cm² H_2

T = 80/3/4/200°C

2.8.4. Produkte bei der Hydrierung von 4-tert.-Butylphenol

Chirasil-Val

20 m x 0,3 mm Duranglaskapillare

Carrier: 0,4 kg/cm² H_2

T = 40/3/5/200°C

2.8.5. Isomere Aminocyclohexanole

Trennung als N,O-PFP-Derivate

SE 30

20 m x 0,3 mm Duranglaskapillare

Carrier: 0,4 kg/cm² H_2

T = 40/3/5/200°C

2.8.6. Cyclohexan, Cyclohexanon, Cyclohexanol, Phenol

DURABOND DB1-30N (Fused Silica)

Carrier: 0,6 kg/cm² H_2

T = 30°C isotherm

2.8.7. Stereoisomere Menthole

Trennung als Isopropylurethan-Derivate

Die GC-Bedingungen sind bei den Abbildungen der Chromatogramme in Kapitel B 7.7.4.1. (Abbildung 17 bis 20, Tabelle 37) aufgeführt.

2.8.8. Enantiomerentrennung von N-Acetylphenylalaninmethylester

Chirasil-Val

20 m x 0,2 mm Quarzkapillare

Carrier : 0,4 kg/cm² H_2

T = 150/3/4/200°C

3. Synthesen

3.1. Darstellung der PS-g-PIB-Pfropfcopolymere

PS-g-PIB-Pfropfcopolymere werden durch carbokationische Pfropfcopolymerisation von Isobutylen (C 1.4.2.) an die polymeren Benzylgruppen des PS/DVB-CH_2Cl-Initiators (Bio Beads S-X1, chloromethyl, DF = 14,3 % bzw. 15,4 % RS) in Anwesenheit der Lewis-Säure-Coinitiatoren $Et_{3-n}AlCl_n$, BCl_3 und $SnCl_4$ (C 1.4.3.) erhalten.

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer gereinigten Argon-Atmosphäre bei -10°C bis -70°C durchgeführt.

Die Glasgeräte waren sorgfältig gereinigt, bei 130°C im Trockenschrank ausgeheizt, noch heiß evakuiert und mit trockenem Argon gespült.

Geeignete Lösungsmittel sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Man polymerisiert in verschiedenen Solventien und bei unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen von Initiator zu Coinitiator zu Monomer. Coinitiatorkonzentration und Monomerkonzentration wurden variiert.

3.1.1. Allgemeine Vorschrift

In einem Schlenkgefäß mit Kühlmantel wird eine genau eingewogene Menge an Trägerpolymer, PS/DVB-CH_2Cl, in einem geeigneten Solvens unter Schutzgas gequollen. Man kühlt den Ansatz am Kryostat mit externem Kühlkreislauf (Methanol) auf die gewünschte Temperatur. Nach Zugabe der erforderlichen Menge einer Lewis-Säure-Lösung bekannten Gehalts wird die Suspension 20 Minuten gerührt und mit der berechneten Menge an zuvor einkondensiertem, trockenem Isobutylen versetzt.

Da das Monomer i-C_4H_8 in dem angegebenen Temperaturbereich flüssig ist, kann auch eine Massepolymerisation ('bulk polymerization') ohne Solvens durchgeführt werden (Tabelle 8). Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden läßt man den Ansatz langsam auftauen, rührt noch 12 Stunden bei -10°C und bringt auf Raumtemperatur. Man saugt das gebildete Pfropfcopolymer auf einer Glasfritte ab und wäscht mit THF, Toluol, Cyclohexan und CCl_4.

Zur vollständigen Entfernung des anhaftenden PIB-Homopolymers wird das unlösliche Pfropfcopolymer 48 Stunden am Soxhlet mit Cyclohexan und mit Toluol extrahiert und anschließend im Hochvakuum bei 50°C über Phopshorpentoxid auf Gewichtskonstanz getrocknet.

Die vereinigten Filtrate werden zur Trockne eingedampft. Die PIB-Homoplymere werden aus Cyclohexan/MeOH oder aus CCl_4/MeOH umgefällt und getrocknet.

Aus der Gewichtszunahme des Harzes und aus der Menge an gebildetem Homopolymer werden Monomerumsatz, Pfropfausbeute und Gehalt des Copolymers an PIB bestimmt.

Pfropfcopolymer und Homopolymer werden IR- und NMR-spektroskopisch untersucht und charakterisiert.

IR-Spektren in KBr (cm^{-1})

PS/DVB-CH_2Cl	3050	1600	1490	1450	1265	1070	1040	750
	690							
-CH_2Cl					1265			
Lewatit	3050	1600	1510	1490	1450	1420	1265	1110
	1020	825	750	690	670			
PS/DVB-$CH=CH_2$	3050	1630	1600	1490	1450	1110	1070	1040
	990	900	840	800	750	690		
-$CH=CH_2$	1630	1110	990	900				

$PS\text{-}g\text{-}PIB_{5000}$	: 2960	1470	1390	1365	1230	750	690
PIB_{5000}	: 2960	1470	1390	1365	1230		

Aus der Elementaranalyse werden, unter Berücksichtigung der Gewichtszunahme, die prozentuale Chlorsubstitution, die Funktionalisierung und der mittlere Polymerisationsgrad n der gepfropften Monomereinheiten errechnet und der theoretischen Gewichtszunahme und der theoretischen Elementarzusammensetzung gegenübergestellt.

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts $\bar{M}_n$ bzw. der mittlere Polymerisationsgrad des Homopolymers werden dampfdruckosmometrisch bestimmt.

Tabelle 42: Das System PS/DVB-CH_2Cl/Lewis-Säure/i-C_4H_8

Lewis-Säure	experimentelle Ergebnisse	spektroskopische Untersuchung IR	^{13}C-NMR
$Et_{3-n}AlCl_n$	Tabelle 6	Abbildung 7 Tabelle 7	—
BCl_3	Tabelle 6	B 4.6.2.	—
$SnCl_4$	Tabelle 8	Abbildung 8 Tabelle 9	Abbildung 9, 10 Tabelle 10, 11

3.1.2. Darstellung von $PS\text{-}g\text{-}PIB_{5000}$

In einem Kühlmantelgefäß werden 438 mg Bio Beads S-X1, chloromethyl, (0,6 mmol Cl) in einem Solvensgemisch aus 40 ml Methylenchlorid und 40 ml CCl_4 unter Rühren suspendiert.

Man kühlt den Ansatz über den externen Kühlkreislauf eines Kryostaten auf -70°C. Zu der Suspension gibt man unter Argon 1 ml einer frisch bereiteten, farblosen Lösung von Zinn(IV)-

chlorid (10 %ige Lösung in Toluol, 1,28 mmol $SnCl_4$) und rührt 20 Minuten, wobei sich das Polymer nach leicht rosa verfärbt. Man versetzt mit 20 ml trockenem Isobutylen (11,9 g, 212 mmol) und polymerisiert 20 Stunden bei -70°C. Die Reaktionsmischung wird auf -10°C gebracht und weitere 12 Stunden gerührt. Bei Raumtemperatur saugt man das unlösliche Polymer auf einer Glasfritte ab und wäscht mit THF, Toluol, Cyclohexan und CCl_4. Zur Entfernung des löslichen Polyisobutylens wird das Pfropfcopolymer am Soxhlet mit Cyclohexan und mit Toluol extrahiert bis kein PIB im Extrakt nachweisbar ist. Man trocknet an der Trockenpistole über P_4O_{10} bei 50°C auf Gewichtskonstanz. Polymer Nr. 13, Tabelle 8.

Ausbeute : 2,173 g PS-g-PIB_{5000}
Gewichtszunahme : 1735 mg ≙ 3961 mg PIB/g Harz
≙ 798 mg PIB/g Copolymer

Elementaranalyse: PS-g-PIB_{5000}

	% C	% H	% Cl
ber. für n = 90 :	86,50	13,50	0,00
gefunden :	86,72	13,38	0,00

Die vereinigten Filtrate werden von Lösungsmittel befreit. Das lösliche PIB-Homopolymer wird in CCl_4 aufgenommen und in Methanol ausgefällt. Nach Trocknen erhält man 8,95 g PIB_{5000}.

Monomerumsatz : 90 %
Pfropfausbeute : 16,2 %

Durch Dampfdruckosmometrie ergibt sich ein Zahlenmittel der Molmasse des PIB-Homopolymers von $\bar{M}_n$ = 4633 g/mol (n = 83).

Messung bei 37°C in $CHCl_3$, Eichsubstanz Benzil

IR-Spektren : Abbildung 8 Tabelle 9

^{13}C-NMR-Spektren : 20,1 MHz : Abbildung 9 Tabelle 10
100,6 MHz : Abbildung 10 Tabelle 11

3.2. Darstellung der PS-g-PLA-Pfropfcopolymere

Das Monomer L-(-)-Lactid, S-(-)-Dilactid, (C 1.4.2.) wird aus L-(+)-Milchsäure nach J. Kleine und H.-H. Kleine[269] erhalten. Farblose Nadeln aus Essigester (hygroskopisch).

Ausbeute : 80 %
Schmelzpunkt : 96,0°C
Drehwert : $[\alpha]_D^{25} = -190,6°$ (c = 1, $CHCl_3$)

Elementaranalyse: $C_6H_8O_4$ MM 144

ber.:	C 50,00 %	H 5,55 %	O 44,45 %
gef.:	C 50,02 %	H 5,47 %	O 44,51 %

Standard-L-Lactid (Boehringer Ingelheim)

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -274,6°$ (c = 1, $CHCl_3$)

90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum in $CDCl_3$

1,61 ppm (d, 6H, $-CH_3$)
5,03 ppm (q, 2H, -CH-)

^{13}C-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (20,1 MHz)

15,55 ppm ($-CH_3$)
72,33 ppm (-CH-)
167,46 ppm (-CO-)

Die kationische Polymerisation von L-(-)-Lactid mit $SnCl_4$ zu löslichem Poly(L-Lactid), Poly-S-Lactic Acid (PLA), wird nach bekannten Literaturvorschriften durchgeführt[269)276)].

Man reinigt das Polymer durch Umfällen aus $CHCl_3$/n-Hexan.

Ausbeute: 61 %
Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -155,0°$ (c = 1, $CHCl_3$)

IR : 2960 1750 1380 1180 1080 cm^{-1} (Tabelle 13)

Zur Pfropfcopolymerisation wird das monomere Lactid mit PS/DVB-CH_2Cl (Bio Beads S-X1, chloromethyl, DF = 14,3 % bzw. 15,4 % RS) bei Temperaturen zwischen 25° und 100°C umgesetzt. Als Lewis-Säure-Coinitiatoren werden $SnCl_4$, Et_3Al, Et_2AlCl, $BF_3 \cdot OEt_2$ und Et_2Zn verwendet. Monomerkonzentration und Coinitiatorkonzentration werden variiert.

3.2.1. Allgemeine Vorschrift

Ein Schlenkgefäß mit Septum wird unter Schutzgas mit dem Trägerharz bekannter Funktionalität (C 1.4.1.) und mit einer bekannten Menge an L-(-)-Lactid beschickt. Nach Zugabe des geeigneten Solvens, Toluol, Dioxan oder Methylenchlorid, wird unter kräftigem Rühren auf die gewünschte Polymerisationstemperatur erhitzt. Durch das Septum wird mit einer gasdichten Spritze die entsprechende Menge an Lewis-Säure-Lösung (C 1.4.3.) zudosiert.

Die Polymerisationszeit beträgt zwischen 12 und 60 Stunden.

Nach Abkühlen des Reaktionsgemischs wird das unlösliche Polymer auf einer Fritte abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und am Soxhlet durch Extraktion mit $CHCl_3$ gereinigt. Man trocknet im Hochvakuum auf Gewichtskonstanz und bestimmt die Gewichtszunahme des Harzes. Aus den vereinigten $CHCl_3$-Extrakten wird durch Eintropfen in Methanol das gebildete PLA-Homopolymer ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. Die Monomerumsätze werden gravimetrisch bestimmt. Sie liegen zwischen 30 und 80 %. Aus der Elementaranalyse ergibt sich die Chlorsubstitution. Qualitative Hinweise auf die Chlorsubstitution erhält man IR-spektroskopisch (-CH_2Cl : 1265 cm^{-1}).

Die Carbonylbande im IR-Spektrum des Produktpolymers bei 1750 cm^{-1} zeigt die Beladung des Harzes mit Polyester an.

Durch Polarimetrie und Dampfdruckosmometrie werden der Drehwert und die Molmasse des gebildeten PLA-Homopolymers in Lösung bestimmt. Die experimentellen Bedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

3.2.2. Darstellung von PS-g-PLA_{2600}

In ein über ein Septum zu verschließendes Schlenkgefäß werden unter Argon 500 mg Bio Beads S-X1, chloromethyl (0,64 mmol Cl), und 5,0 g S-(-)-Dilactid (34,7 mmol) eingefüllt und mit 50 ml Toluol versetzt. Unter kräftigem Rühren erhitzt man den Ansatz auf 60°C und gibt über das Septum 2 ml einer 10 %igen Lösung von Et_3Al in Toluol (1,4 mmol Et_3Al) zu. Man polymerisiert 24 Stunden bei 100°C. Nach Abkühlen wird die viskose Reaktionsmischung mit Chloroform verdünnt und das unlösliche Produktpolymer abfiltriert. Man wäscht mit THF und $CHCl_3$. Anhaftendes PLA-Homopolymer wird am Soxhlet mit $CHCl_3$ extrahiert. Das vernetzte PS-g-PLA-Pfropfcopolymer wird an der Trockenpistole bei 50°C auf Gewichtskonstanz getrocknet. (Polymer Nr. 21, Tabelle 12).

Nach Einengen der Filtrate wird das Homopolymer in Methanol ausgefällt, getrocknet und gewogen.

Man erhält 3,46 g PLA (69 % Monomerumsatz) der Molmasse $\bar{M}_n$ = 2600 g/mol (n = 36).

Drehwert: $[\alpha]_D^{25} = -101{,}8°$ (c = 1, $CHCl_3$)

Elementaranalyse: PS-g-PLA_{2600}

berechnet aufgrund Friedel-Crafts-Acylierung der Matrix durch PLA für n = 36 und 1 % Ringsubstitution

berechnet	C 80,90 %	H 7,00 %	Cl 3,70 %	O 8,40 %
gefunden	C 81,05 %	H 7,15 %	Cl 4,00 %	O 7,80 %

IR-Spektrum: Abbildung 11, Tabelle 13

3.3. Darstellung der PS-g-PEI-Pfropfcopolymere

Poly(Styrol/DVB-g-N-Acylethylenimin)-Pfropfcopolymere werden analog der Vorschrift von T. Saegusa et al.[294] durch einfaches Erhitzen der Komponenten PS/DVB-CH_2Cl (Bio Beads S-X1, chloromethyl, 1,37 mmol Cl/g Harz) und 2-Methyl-2-oxazolin (2-MeOZO) erhalten. Die kationische, ringöffnende Pfropfcopolymerisation von 2-MeOZO an die Chlormethylgruppen des Harzes verläuft bei Temperaturen zwischen 80° und 100°C durch Massepolymerisation ohne Zugabe eines Solvens. Es wird bei verschiedenen Temperaturen, Konzentrationsverhältnissen und unterschiedlicher Reaktionsdauer polymerisiert.

In den IR-Spektren der Pfropfcopolymere tritt die charakteristische Bande der Amidgruppierung auf, während die CH_2Cl-Absorption verschwunden ist.

Aus der Gewichtszunahme und der Stickstoffanalyse der Produktpolymere ist der mittlere Polymerisationsgrad n der gepfropften N-Acylethylenimineinheiten abzuschätzen. Das Auftreten von Chlorendgruppen muß mitberücksichtigt werden.

Die experimentellen Daten sind in Tabelle 14 zusammengefaßt.

3.3.1. Darstellung von PS-g-PEI_{600}

In einem 100 ml-Schlenkgefäß werden 5,03 g Bio Beads S-X1, chloromethyl, (6,89 mmol Cl) mit 70 ml frisch destilliertem 2-Methyl-2-oxazolin (70,35 g, 826,6 mmol) unter Rühren suspendiert. Man spült mit Argon und erhitzt die Reaktionsmischung

62 Stunden auf 100°C. Man filtriert das Reaktionsgemisch und wäscht das unlösliche Produktpolymer mit THF, Toluol und Methanol. Das Homopolymer ist sehr gut löslich in MeOH und wird durch Extraktion am Soxhlet entfernt. Man trocknet das Pfropfcopolymer im Hochvakuum bei 50°C auf Gewichtskonstanz und bestimmt die Gewichtszunahme.

Polymer Nr. 31, Tabelle 14.

Ausbeute : 8,10 g PS-g-PEI_{600}
Gewichtszunahme : 3070 mg ≙610 mg PEI/g Harz
≙380 mg PEI/g Copolymer

Elementaranalyse: PS-g-PEI_{600}

ber. für n = 7, 100 % Cl_s, keine Chlorendgruppen
C 75,68 % H 7,94 % Cl 0,00 % N 7,64 % O 8,74 %
ber. für n = 7, 100 % Cl_s, 100 % Chlorendgruppen
C 73,65 % H 7,74 % Cl 2,68 % N 7,43 % O 8,50 %
gefunden
C 75,21 % H 7,72 % Cl 1,56 % N 7,11 % O 8,40 %

Tabelle 43: IR-Spektrum von PS-g-PEI_{600}

PS-g-PEI (cm^{-1})	Zuordnung	PEI-Homopolymer (cm^{-1})
3260	V (N-H)[a]	3260
3050	V (C-H)arom.	
1630	Amid I	1630
1490	V (C=C)arom.	
1430	δ (CH_2)	1430
1240	V (C-N-C)	1240
1050	δ (C-N-C)	1050
750	δ (C-H)oop	
690	δ (C-C)arom.	

a) teilweise Abspaltung der Acetylgruppe am N

Abbildung 21: ^{13}C-NMR-Spektrum von PS-g-PEI_{600} in Suspension

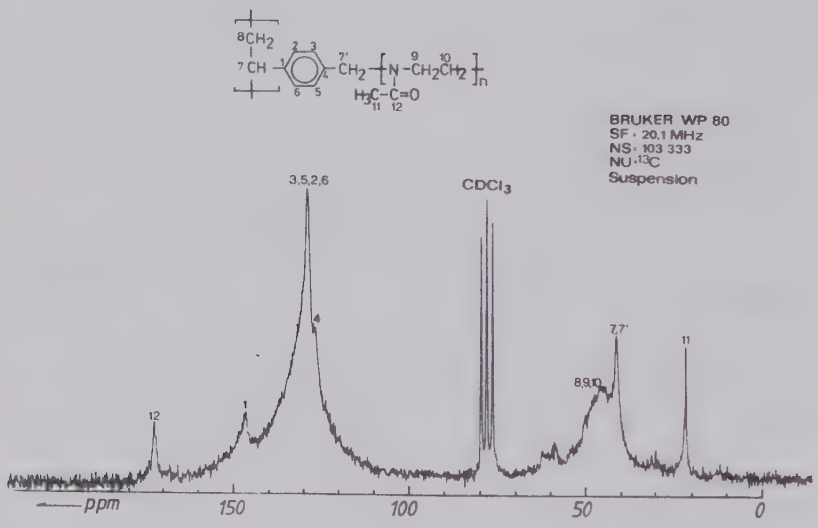


Tabelle 44: Zuordnung der ^{13}C-Resonanzen in Abbildung 21

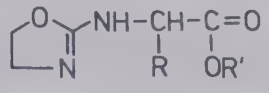
Chemische Verschiebung	C-1	C-3,5,2,6	C-4	C-7,7'	C-8,9,10
ppm	145,2	136,4	127,6	40,4	40-50

C-11	C-12
21,1	170,8

3.4. Synthese chiraler Oxazolin-Monomere

Durch ringöffnende, kationische Pfropfcopolymerisation sollten chirale PEI-Seitenketten in Pfropfcopolymeren erhalten werden, wenn man als Monomer statt 2-Methyl-2-oxazolin die entsprechenden optisch aktiven 2-Oxazolin-Monomere einsetzt.

Synthetisiert werden chirale N-(2-Oxazolin-2-yl)-aminosäuren 1.



1

1a	: R = CH_2Ph	R' = H, Me	Ref. 298)
1b	: R = iPr	R' = H	Ref. 298)299)
1c	: R = iPr	R' = Et	
1d	: R = iPr	R' = tBu	

In der Literatur beschrieben sind Oxazolinylphenylalanin 1a und Oxazolinylvalin 1b.

Synthetisiert wurden die Derivate 1b, 1c und 1d.

Das Syntheseschema ist einfach und vielseitig anwendbar. Aus den Aminosäuren und aus Aminosäurederivaten, H_2N-CHR-COOR' 2, erhält man durch Umsetzung mit 2-Chlorethylisocyanat 3 die entsprechenden N-(2-chlorethylcarbamoyl)-Aminosäuren, $ClCH_2CH_2$-NHCONH-CHR-COOR' 4. Durch einfaches Erhitzen der Chlorethylharnstoffderivate 4 erfolgt Kondensation zu den Oxazolinen 1.

Dargestellt wurden die Carbamoylverbindungen 4b, 4c und 4d.

Sowohl aus 4 als auch aus 1 sind die entsprechenden Hydantoinderivate 5 und 6 (B 4.8.3.) zugänglich.

3.4.1. Darstellung von N-(2-chlorethylcarbamoyl)-Valin, $ClCH_2CH_2NHCO$-Val-OH, 4b[299)427)]

In einem Erlenmeyerkolben werden 31,6 g L-Valin (270 mmol) in 250 ml 1n wässriger Natronlauge gelöst. Unter Eiskühlung werden 25,5 ml (31,3 g, 297 mmol) frisch destilliertes 2-Chlorethylisocyanat zugetropft. Man rührt 2 Stunden bei 5°C, weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur und versetzt mit 25 ml konzentrierter Salzsäure.

Zur vollständigen Fällung des Produkts rührt man weitere 30 Minuten. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet im Vakuum über Calciumchlorid.

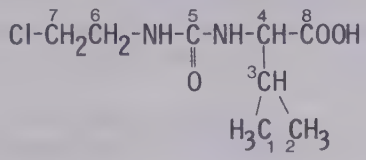
Ausbeute : 45,8 g (76 %) (Lit.: 78 % 427))
Schmelzpunkt : 98°C
Reinheitskontrolle : DC R_F = 0,86 ($MeOH/H_2O$ 3:1)
Ninhydrin -
TDM +
Drehwert : $[\alpha]_D^{20}$ = + 7,2° (c = 1, MeOH)
Elementaranalyse : $C_8H_{15}ClN_2O_3$ MM 222,5

ber.:	C 43,16 %	H 6,74 %	Cl 15,94 %	N 12,59 %	O 21,57 %
gef.:	C 42,83 %	H 6,98 %	Cl 16,18 %	N 12,90 %	O 21,11 %

Massenspektrum : m/e 204 M^+ - 18 (H_2O) (bezogen auf ^{35}Cl)
m/e 162 204 - 42 (C_3H_6)
m/e 126 162 - 36 (HCl)
m/e 63 C_2H_4Cl

IR-Spektrum: (cm^{-1})
3360 N-H-Valenzschwingung
2960 C-H-Valenzschwingung
1710 C=O Valenzschwingung
1630 Amid I (Ureido)
1560 Amid II
1250 C-N-Valenzschwingung

^{13}C-NMR-Spektrum in CD_3OD (20,1 MHz)



Chemische

Verschiebung	C-1,	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C 7	C-8
ppm	18,0	19,6	31,7	59,3	160,4	44,7	42,8	175,9

3.4.2. Darstellung von 3-(2-Chlorethyl)-5-isopropylhydantoin 6

Man erhitzt 10 g (45 mmol) N-(2-chlorethylcarbamoyl)-Valin 4b in konzentrierter Salzsäure 4 Stunden auf 80°-90°C[300].

Nach dem Abkühlen wird mit Carbonatlösung neutralisiert und das Produkt mit Methylenchlorid extrahiert. Man trocknet die organische Phase über Natriumsulfat. Nach Abziehen des Lösungsmittels fällt das Produkt als farbloses Pulver an.

Ausbeute : 8,8 g (95,6 %)
Schmelzpunkt : 78°C
Reinheitskontrolle: DC R_F = 0,80 ($MeOH/H_2O$ 3 : 1)
Ninhydrin -
TDM +
Drehwert : $[\alpha]_D^{20} = -29,1°$ (c = 1, CH_2Cl_2)

Elementaranalyse : $C_8H_{13}ClN_2O_2$ MM 204,5

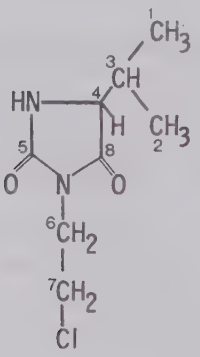
ber.:	C 46,95 %	H 6,36 %	Cl 17,34 %	N 13,70 %	O 15,65 %
gef.:	C 47,28 %	H 6,56 %	Cl 17,49 %	N 13,62 %	O 15,05 %

Massenspektrum : $(M+1)^+$ 205 (bezogen auf ^{35}Cl)
m/e 162 M^+ - 42 (C_3H_6)
m/e 126 162- 36 (HCl)
m/e 63 C_2H_4Cl

IR-Spektrum: (cm^{-1})

3300 N-H-Valenzschwingung
2960 C-H-Valenzschwingung
1760 C=O-Valenzschwingung
1700 Amid I
1450 N-H-Deformationsschwingung
(keine Amid II-Bande in Lactamen)

^{13}C-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (20,1 MHz)



Chemische Verschiebung	C-1,	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
ppm	15,7	18,4	29,9	62,2	157,9	40,1	39,6	173,4
off reson.	q	q	d	d	s	t	t	s

3.4.3. Darstellung von Oxazolinylvalin 1b

Gegenüber den Literaturvorschriften[298)299)] bringt die beschriebene Umsetzung unter pH-Kontrolle eine wesentliche Steigerung der Ausbeute an 1b.

Man suspendiert 40 g (180 mmol) N-(2-chlorethylcarbamoyl)-Valin 4b in 200 ml Wasser. Man erhitzt auf 80°C und hält den pH-Wert der Lösung 2 Stunden am pH-Stat bei pH 6. Der Umsatz wird dünnschichtchromatographisch verfolgt.

Nach dem Abkühlen wird das Produkt bei pH 10 mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 1b als farbloses Öl.

Das Öl wandelt sich beim Stehenlassen bei Raumtemperatur allmählich in das kristalline Hydantoinderivat 5 um.

Wird die Reaktion nicht unter pH-Kontrolle durchgeführt, so erhält man quantitativ 3-(2-Chlorethyl)-5-isopropylhydantion 6.

Ausbeute: 20,0 g (60 %) (Lit.: 39 % 298))

DTA/DTG : Ab 110°C exotherme Umwandlung bzw. Polymerisation
Kein Schmelzpunkt bis 200°C
Ab 200°C exothermer Zerfall unter Masseverlust

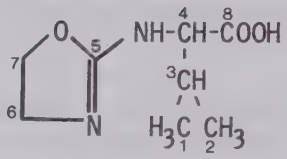
Reinheitskontrolle: DC R_F = 0,57 ($MeOH/H_2O$ 3 : 1)
Ninhydrin -
TDM +

Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -12,4°$ (c = 1, MeOH)

Massenspektrum: M^+ 186
m/e 169 186 - 17 (OH)
m/e 156 186 - 30 (CH_2O)
m/e 143 186 - 43 (C_3H_7)
m/e 126 186 - 17 - 43

IR-Spektrum: (cm^{-1})
3350 N-H-Valenzschwingung
1720 C=O-Valenzschwingung
1700 C=N-Valenzschwingung

^{13}C-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (20,1 MHz)



Chemische Verschiebung	C-1, C-2		C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
ppm	16,7	19,1	33,0	62,2	161,5	43,0	69,9	174,6
off reson.	q	q	d	d	s	t	t	s

3.4.4. Darstellung von N-(2-chlorethylcarbamoyl)-Valinethylester, $ClCH_2CH_2NHCO$-Val-OEt, 4c

Man löst 10 g L-Valinethylesterhydrochlorid (55 mmol) in 80 ml Wasser unter Zugabe von 8 g Kaliumcarbonat (58 mmol). Unter Rühren und Eiskühlung werden 6 ml frisch destilliertes 2-Chlorethylisocyanat (7,37 g, 69,8 mmol) zugetropft. Nach 30 Minuten beginnt das Produkt auszufallen.Man rührt noch 6 Stunden bei Raumtemperatur und säuert mit 1n Salzsäure an. Man extrahiert das Produkt mit Dichlormethan und trocknet die organische Phase über Natriumsulfat. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Abziehen des Lösungsmittels wird ein farbloses Öl erhalten. Unter Eiskühlung kristallisiert der gewünschte Ester sofort. Man trocknet im Vakuum über Calciumchlorid. Die Darstellung von 4c gelingt auch in organischen Lösungsmitteln und 4-Methylmorpholin als Base in ebenfalls 90 %iger Ausbeute.

4-Methylmorpholin wird nach der Umsetzung durch Auswaschen mit 5 %iger wässriger Zitronensäurelösung entfernt.

Ausbeute : 12,4 g (90 %)
Schmelzpunkt : 68°C

Reinheitskontrolle : DC R_F = 0,88 (MeOH/H_2O 3 : 1)
R_F = 0,83 (Butanol/Eisessig/Wasser 3 : 1 : 1)
Ninhydrin -
TDM +

Drehwert : $[\alpha]_D^{20}$ = + 10,3° (c = 1, CH_2Cl_2)
Elementaranalyse : $C_{10}H_{19}ClN_2O_3$ MM 250,5

ber.:	C 47,91 %	H 7,59 %	Cl 14,15 %	N 11,18 %	O 19,17 %
gef.:	C 47,30 %	H 8,20 %	Cl 14,35 %	N 11,50 %	O 18,65 %

Massenspektrum: M^+ 250 (bezogen auf ^{35}Cl)
m/e 214 250 - 36 (HCl)
m/e 177 250 - 73 ($COOC_2H_5$)
m/e 141 214 - 73 ($COOC_2H_5$)
m/e 98 141 - 43 (C_3H_7)
m/e 63 C_2H_4Cl

IR-Spektrum (cm^{-1}):
3360 N-H-Valenzschwingung
2960 C-H-Valenzschwingung
1710 C=O-Valenzschwingung
1630 Amid I (Ureido)
1560 Amid II
1190 C-O-Valenzschwingung (Ester)

3.4.5. Darstellung von Oxazolinylvalinethylester 1c

Der N-(2-chlorethylcarbamoyl)-Valinethylester 4c (5 g, 20 mmol) wird in 100 ml Wasser verrührt. Man erhitzt 1-2 Stunden auf 80°C und hält den pH-Wert der Lösung am pH-Stat bei pH 6.

Der Umsatz wird dünnschichtchromatographisch verfolgt.

Nach dem Abkühlen wird die wässrige Lösung bei pH 10 mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird mit

wässriger Ammoniumchloridlösung gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt mit wässriger Zitronensäurelösung als Salz in die wässrige Phase überführt. Man bringt auf pH 10 und extrahiert den gewünschten Ester mit Methylenchlorid. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Abziehen des Solvens erhält man das Produkt als farbloses Öl. Wird die Reaktion nicht unter pH-Kontrolle durchgeführt, wird die Estergruppierung gespalten und man erhält in quantitativer Ausbeute das Hydantoin 6.

Ausbeute : 2,6 g (61 %)
Reinheitskontrolle : DC R_F = 0,54 (Butanol/Eisessig/Wasser 3 : 1 : 1)
Ninhydrin -
TDM +

Drehwert : $[\alpha]_D^{20} = -22,1°$ (c = 1, CH_2Cl_2)
Elementaranalyse : $C_{10}H_{18}N_2O_3$ MM 214
ber.: C 56,07 % H 8,41 % N 13,09 % O 22,43 %
gef.: C 55,87 % H 8,57 % N 13,29 % O 22,27 %

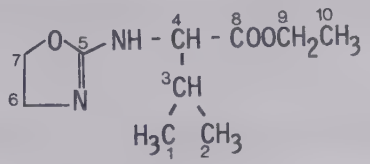
Massenspektrum : M^+ 214
m/e 172 214 - 42 (C_3H_6)
m/e 141 214 - 73 ($COOC_2H_5$)
m/e 98 141 - 43 (C_3H_7)

IR-Spektrum: (cm^{-1})
3300 N-H-Valenzschwingung
2900 C-H-Valenzschwingung
1720 C=O-Valenzschwingung
1700 C=N-Valenzschwingung
1160 C-O-Valenzschwingung (Ester)

90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) Chemische Verschiebung in ppm

0,78 - 0,91 (Doppeldublett, 6H, $-CH(CH_3)_2$)
1,16 (t, 3H, OCH_2CH_3)
1,94 - 2,15 (m, 1H, $-CH(CH_3)_2$)
3,52 - 4,26 (m, 7H, $-OCH_2CH_2N-$, $-OCH_2-$, $-CH(C_3H_7)$)
5,2 (s, 1H, -NH-)

^{13}C-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (20,1 MHz)



Chemische Verschiebung

	C-1,	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
ppm	17,7	18,7	31,1	61,0	160,9	52,4	67,8
off reson.	q	q	d	d	s	t	t

	C-8	C-9	C-10
ppm	172,3	60,8	14,1
off reson.	s	t	q

3.4.6. Darstellung von N-(2-chlorethylcarbamoyl)-Valin-tert.-butylester, $ClCH_2CH_2NHCO$-Val-OtBu, 4d

L-Valin-tert.-butylesterhydrochlorid wird nach der Isobutenmethode[428] aus L-Valin und flüssigem Isobutylen unter Druck hergestellt.

10 g L-Valin-tert.-butylesterhydrochlorid (47,7 mmol) werden unter Zugabe von 8 g Kaliumcarbonat (58 mmol) in 150 ml Wasser gelöst.

Unter Eiskühlung tropft man 6 ml frisch destilliertes 2-Chlorethylisocyanat (7,37 g, 69,8 mmol) zu, rührt 1 Stunde bei 5°C und weitere 4 Stunden bei Raumtemperatur.

Der Ansatz wird mit 1n Salzsäure angesäuert, mit Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Kristallbrei aus Methanol/Wasser umkristallisiert und das Produkt im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet.

Ausbeute: 8,0 g (60 %)
Schmelzpunkt: 104°C
Reinheitskontrolle: DC R_F = 0,9 ($CHCl_3$/MeOH 9 : 1)
Ninhydrin -
TDM +

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = + 11,1° (c = 1, CH_2Cl_2)

Elementaranalyse: $C_{12}H_{23}ClN_2O_3$ MM 278,5
ber.: C 51,71 % H 8,26 % Cl 12,73 % N 10,06 % O 17,24 %
gef.: C 51,88 % H 8,41 % Cl 12,87 % N 10,22 % O 16,62 %

Massenspektrum : $(M+1)^+$ 279 (bezogen auf ^{35}Cl)
m/e 179 M^+ - 57 (C_4H_9) - 42 (C_3H_6)

90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) Chemische Verschiebung in ppm
0,81 - 0,97 (Doppeldublett, 6H, $-CH(CH_3)_2$)
1,45 (s, 9H, $-C(CH_3)_3$)
1,93 - 2,21 (m, 1H, $-CH(CH_3)_2$)
3,41 - 3,63 (m, 4H, $ClCH_2CH_2NH$-)
4,22 - 4,37 (m, 1H, $-CH(C_3H_7)$)
5,14 - 5,34 (m, 2H, -NH-)

3.4.7. Darstellung von Oxazolinylvalin-tert.-butylester 1d

Man suspendiert 10 g N-(2-chlorethylcarbamoyl)-Valin-tert.-butylester 4d (35,9 mmol) in 100 ml Wasser und bringt am pH-Stat auf pH 6. Man erhitzt 1-2 Stunden auf 80°C und hält den pH-Wert der Lösung konstant bei pH 6. Der Umsatz wird dünnschichtchromatographisch verfolgt.

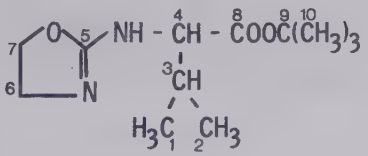
Nach dem Abkühlen wird die wässrige Lösung bei pH 10 mit Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase mit wässriger Ammoniumchloridlösung gewaschen. Zur weiteren Reinigung bringt man das Produkt mit wässriger Zitronensäurelösung als Salz in die wässrige Phase. Bei pH 10 wird der gewünschte Ester wiederum mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man das Produkt als farbloses Öl.

Ausbeute: 3,5 g (40 %)

Reinheitskontrolle: DC R_F = 0,55 ($CHCl_3$/MeOH 9 : 1)
Ninhydrin -
TDM +

Massenspektrum : M^+ 242
m/e 200 242 - 42 (C_3H_6)
m/e 169 242 - 73 ($OC(CH_3)_3$)
m/e 141 242 -101 ($COOC(CH_3)_3$)
m/e 98 141 - 43 (C_3H_7)

^{13}C-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (20,1 MHz)



Chemische Verschiebung ppm

C-1,	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
17,5	18,6	31,2	61,3	161,1	52,5	67,8

C-8	C-9	C-10
171,4	81,4	27,9

3.5. Darstellung der PS-g-PVP-Pfropfcopolymere

Poly(Styrol/DVB-g-N-Vinylpyrrolidon)-Pfropfcopolymere, PS-g-PVP, werden durch radikalische Pfropfcopolymerisation von monomerem N-Vinylpyrrolidon-2 (NVP) in Anwesenheit von Radikalbildnern wie AIBN, BPO, TBP und BSH (C 1.4.4.) synthetisiert.

Als Pfropfgrundlage werden das Merrifield-Harz PS/DVB-CH_2Cl (1 % DVB, DF = 15,4 % RS) und das aus PS/DVB-CH_2Cl über eine Wittig-Sequenz zugängliche vernetzte Styrylpolymer PS/DVB-$CH{=}CH_2$ (1 % DVB, DF = 8,5 % RS) verwendet (C 1.4.1.).

Man polymerisiert bei verschiedenen Coinitiator- und Monomerkonzentrationen in Substanz oder mit thiophenfreiem Benzol als Solvens und Quellungsmittel bei Temperaturen zwischen 50° und 100°C.

Die Carbonylabsorption im IR-Spektrum der Produktpolymere zeigt die Beladung der Matrix an PVP an.

Aus der Gewichtszunahme des Harzes und der Menge an gebildetem Homopolymer ergeben sich der Monomerumsatz MU und die Pfropfausbeute GE. Aus der Cl- und N-Analyse werden die Chlorsubstitution Cl_s und der Polymerisationsgrad n errechnet und mit der theoretischen und gefundenen Gewichtszunahme verglichen.

3.5.1. Allgemeine Vorschrift

In einem Schlenkgefäß wird unter Sauerstoffausschluß eine bekannte Menge an Trägerpolymer, PS/DVB-CH_2Cl (1,37 mmol Cl/g Harz) bzw. PS/DVB-$CH{=}CH_2$ (0,8 mmol $-CH{=}CH_2$/g Harz), mit dem frisch destillierten Monomer und dem Solvens versetzt. Man gibt die entsprechende Menge an Radikalstarter zu, spült mit Argon und rührt die Suspension bei der gewünschten Temperatur 20 Stunden.

Nach dem Abkühlen wird das unlösliche Polymer aus der viskosen Suspension abfiltriert und mit Methylenchlorid, THF und Alkohol gewaschen. Zur vollständigen Entfernung des PVP-Homopolymers wird das Copolymer 48 Stunden am Soxhlet mit Chloroform und mit Ethanol extrahiert. Man trocknet das Pfropfcopolymer in der Trockenpistole bei 50°C über P_4O_{10} auf Gewichtskonstanz.

Die vereinigten Filtrate werden eingeengt und das lösliche PVP wird durch Eintropfen in Ether ausgefällt. Man filtriert das Homopolymer ab und trocknet im Vakuum.

Die experimentellen Daten und analytischen Befunde sind in den Tabellen 15, 16 und 17 zusammengefaßt.

IR-Spektren in KBr (cm^{-1}):

PS/DVB-CH_2Cl :	3050	1600	1490	1450	1265	1070	1040	750	690
-CH_2Cl :					1265				
PS/DVB-$CH{=}CH_2$:	3050	1630	1600	1490	1450	1110	1070	1040	
	990	900	840	800	750	690			
-$CH{=}CH_2$:	1630	1110	990	900					
PS-g-PVP :	3050	2960	1680	1490	1430	1270	750	690	
PVP :	2960	1680	1430	1270					

3.5.2. Darstellung von PS-g-PVP_{900}

In einem Schlenkgefäß werden 438 mg Bio Beads S-X1 chloromethyl, (0,6 mmol Cl) in 50 ml thiophenfreiem Benzol unter Argon suspendiert und mit 25 ml frisch destilliertem N-Vinylpyrrolidon-2 (26 g, 234 mmol) versetzt.

Man gibt 0,69 ml Tributylzinnhydrid (97 %ig, 724 mg, 2,5 mmol) und 49 mg AIBN (0,3 mmol) zu und erwärmt den Ansatz unter starkem Rühren auf 80°C. Nach einer Polymerisationszeit von

20 Stunden läßt man abkühlen, saugt das unlösliche Polymer auf einer Glasfritte ab und wäscht mit Dichlormethan, THF und Alkohol. Zur Entfernung des löslichen Polyvinylpyrrolidon wird das Pfropfcopolymer mit Chloroform und mit Ethanol am Soxhlet extrahiert bis kein PVP im Extrakt nachweisbar ist. Man trocknet im Hochvakuum bei 50°C über P_4O_{10} auf Gewichtskonstanz.

Polymer Nr. 45, Tabelle 16.

Ausbeute: 633 mg PS-g-PVP_{900}
Gewichtszunahme: 195 mg ≙ 445 mg PVP/g Harz
≙ 308 mg PVP/g Copolymer

Elementaranalyse: PS-g-PVP_{900}

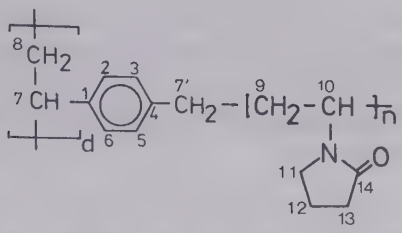
	% C	% H	% Cl	% N	% O
ber. für n = 8:	80,33	7,73	1,57	4,84	5,53
gefunden :	80,25	7,69	1,91	4,82	5,33

Die vereinigten Filtrate werden eingeengt und das lösliche PVP-Homopolymer wird in Ether ausgefällt.

Nach Abfiltrieren wird das Homopolymer aus Ethanol/Ether umgefällt und getrocknet.

Ausbeute: 25,0 g PVP
Monomerumsatz: 95 %
Pfropfausbeute: 0,8 %

13C-NMR-Spektrum in $CDCl_3$-Suspension (20,1 MHz)



Chemische

Verschiebung	C-1	C-3,5,2,6	C-4	C-7,7'	C-8,10,11
ppm	145,1	127,7	125,4	40,6	40 - 50

C-9,13	C-12	C-14
31,4	18,3	175,2

3.6. Darstellung des vernetzten PVP-Gels

In einem Schlenkgefäß mit Druckausgleich werden unter Sauerstoffausschluß 25 ml frisch destilliertes N-Vinylpyrrolidon-2 (26 g, 234 mmol) mit 1,1 ml Di-tert.-butylperoxid (874 mg, 6,0 mmol) versetzt. Unter Rühren erwärmt man langsam auf 100°C, wobei eine explosionsartig schnelle Polymerisation des Monomers einsetzt.

Man beläßt noch 30 Minuten bei 100°C und versetzt die harte, leicht gelbe Masse mit Wasser und Alkohol. Das Polymer quillt auf und wird auf einer Porzellannutsche abgesaugt und mit Toluol, $CHCl_3$, Methanol und Wasser gewaschen. Man extrahiert das Gel am Soxhlet mit Wasser und trocknet im Hochvakuum über Calciumchlorid.

Polymer Nr. 40, Tabelle 15.
Ausbeute : 13,3 g
Monomerumsatz : 51 %

Elementaranalyse : $(C_6H_9NO)_n$

ber.: C 64,87 % H 8,11 % N 12,61 % O 14,41 %

gef.: C 64,46 % H 8,35 % N 12,90 % O 14,29 %

Abbildung 22: ^{13}C-NMR-Spektrum des PVP-Hydrogels in D_2O (Suspension)

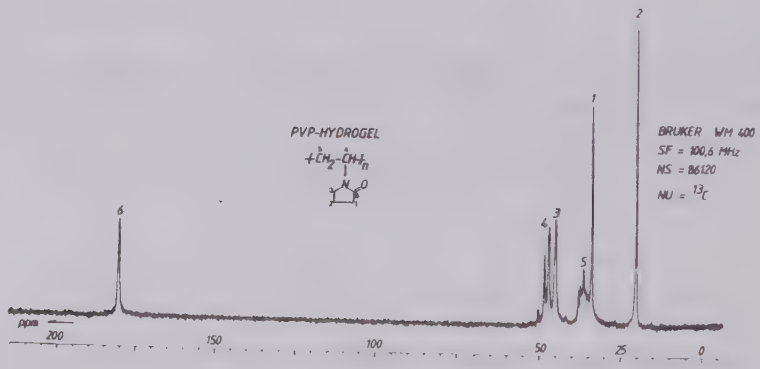


Tabelle 45: Zuordnung der ^{13}C-Resonanzen in Abbildung 22

Chemische Verschiebung	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
ppm	34,2	20,5	45,3	47,3	48,6	36,6	180,6
ppm	(32,6)	(18,9)	(43,8)	(45,7 | 46,9)	(34,8)	(178,7)

Die ^{13}C-Resonanzen des löslichen PVP in Deuteriumoxid[429] sind in Klammern gesetzt.

Die Peakpositionen der ^{13}C-Resonanzen des PVP-Hydrogels sind im wesentlichen dieselben wie die im unvernetzten Polymer in D_2O-Lösung. Die Aufspaltung der Signale ist auf Taktizitätseffekte zurückzuführen.

3.7. Darstellung der PS-g-POE-Metallkatalysatoren

Die durch Ethersynthese[222] oder durch anionische Pfropfcopolymerisation mit Ethylenoxid[228] erhaltenen PS-g-POE-Pfropfcopolymere werden über die freien Hydroxylgruppen der POE-Seitenkette mit Halogenoübergangsmetall-Komplexen MX_nL_m umgesetzt.

Durch einfaches Erhitzen der Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel werden Beladungswerte an Metall von 4-15 % bezogen auf die ursprüngliche Hydroxylzahl OHZ des Pfropfcopolymers erreicht[222]. Ein Verfahren zur Bestimmung der OHZ von PS-g-POE-OH wurde ausgearbeitet[222].

Nach der entwickelten Butylat-Methode ist ein quantitativer Umsatz der Hydroxygruppen der Spacerpolymere mit Metallkomplexen möglich.

3.7.1. Darstellung nach der Butylat-Methode

In einem über eine Fritte verbundenen Doppelschlenkgefäß (500 ml) werden 5 g PS-g-POE-OH bekannter Hydroxyzahl in 40 ml THF unter Rühren suspendiert. Im zweiten Schenkel des Gefäßes löst man unter Argon die entsprechende Menge an frisch sublimiertem Kalium-tert.-butylat in 80 ml reinem THF. Das molare Verhältnis $(CH_3)_3COK/OHZ$ beträgt 15 : 1. Die leicht trübe Butylat-Lösung wird über die Fritte in den zweiten Kolben abgesaugt und 3 Stunden bei Raumtemperatur mit dem Pfropfcopolymer gerührt. Das Copolymer verfärbt sich dabei nach gelbbraun. Man saugt die überschüssige Butylat-Lösung über die Fritte zurück und wäscht das Polymer 5 mal mit je 20 ml THF. Nach dem Auswaschen suspendiert man das Polymer in 80 ml THF, tropft die jeweilige Metallkomplexlösung bekannter Konzentration innerhalb 3 Stunden zu und rührt weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur. Das Molverhältnis Metall zu OHZ beträgt 1,5 zu 1.

Das Copolymer ist jetzt tief gefärbt, die überstehende Lösung ist klar und farblos. Man saugt über eine Glasfritte ab und wäscht mit Toluol, THF, Methylenchlorid und Ether. Überschüsse an niedermolekularem Metallkomplex werden durch Soxhlet-Extraktion mit dem geeigneten Solvens entfernt. Man trocknet 24 Stunden im Vakuum bei 40°C. Der Metallgehalt der Copolymere wird nach Aufschluß der Proben durch Atomabsorptions-Spektrometrie bestimmt.

Die dargestellten PS-g-POE-Metallkatalysatoren (Katalysator Nr. 1 bis 14) und die bestimmten Beladungswerte sind in Tabelle 18 (B 5.2.) zusammengefaßt.

In den IR-Spektren der Katalysatoren dominieren die Banden der Polyoxyethylen-Schwingungsformen neben den Absorptionen des Polystyrolgerüsts bei 690 und 750 cm^{-1}. Eine Zuordnung sämtlicher POE-Banden trifft E. A. Bekturov[430].

3.8. Darstellung der PS/DVB-CH_2CN-Pd-Katalysatoren

Man suspendiert 10 g Nitrilpolymer (C 1.4.1.), PS/DVB-CH_2CN, (13,2 mmol CN) in 100 ml Toluol. Bei Raumtemperatur werden 132 ml der roten Lösung des Bis(Benzonitril)-dichloropalladium(II)-Komplexes in Toluol (0,1 molar, 13,2 mmol, 1,4 g Pd) zugetropft. Zur Komplexierung rührt man 12 Stunden. Das Polymer ist jetzt braunrot gefärbt, die überstehende Lösung ist nahezu farblos. Man saugt das Polymer auf einer Fritte ab und extrahiert überschüssige Metallkomplexlösung am Soxhlet mit Toluol. Man trocknet im Hochvakuum und bestimmt die Pd-Beladung des poylmeren Benzylcyanid durch AAS.

Die Beladung beträgt 104 mg Pd/g Harz oder 0,98 mmol Pd/g Harz bei einem Umsatz an Nitrilgruppen von 74 % (10,4 Gew. % Pd).

Analog werden durch Umsetzung des polymeren Tolunitrils PS/DVB-CH_2CN mit $PdCl_2 \cdot 2$ PhCN Palladiumkatalysatoren mit 1 Gew. % Pd (10 mg Pd/g), 3,5 Gew. % Pd (35 mg Pd/g) und 10 Gew.% Pd (100 mg/Pd/g) hergestellt.

3.9. Darstellung des PS-g-PIB_{5000}-Pd-Katalysators

Man löst 14,4 mg Palladium-Benzonitril-Komplex, $PdCl_2 \cdot 2$ PhCN, (0,037 mmol, 4 mg Pd) in 20 ml Toluol und versetzt mit 1 ml destilliertem Triethylamin.

Man suspendiert 1 g PS-g-PIB_{5000} (Polymer Nr. 13, Tabelle 8) in 30 ml Toluol und tropft unter leichtem Erwärmen die gelbgrüne Metallkomplexlösung zu. Nach einer Komplexierungszeit von 12 Stunden ist das Polymer braun, die Lösung ist farblos. Man filtriert das Copolymer ab, wäscht mit Toluol und trocknet im Hochvakuum bei 40°C.

Die Pd-Beladung beträgt 4 mg Pd/g Copolymer entsprechend 0,037 mmol Pd/g Copolymer (0,4 Gew.% Pd).

3.10. Darstellung des unlöslichen PVP-Pd-Katalysators

Unter starkem Rühren werden 10 g des vernetzten, unlöslichen PVP-Hydrogels (Polymer Nr. 40, Tabelle 15) in 150 ml Isopropanol 12 bis 24 Stunden vorgequollen.

Zu der Suspension tropft man eine Lösung von $PdCl_2 \cdot 2$ PhCN in Isopropanol (360 mg, 0,94 mmol, 100 mg Pd). Man rührt 12 Stunden und saugt das rotbraune Gel auf einer Fritte ab. Das Filtrat ist farblos. Man wäscht mit Isopropanol und Toluol und trocknet das Polymer in der Trockenpistole bei 40°C über Calciumchlorid.

Der PVP-Pd-Katalysator enthält 1 Gew.% Pd (10 mg Pd/g Gel).

4. Stickstoff-Fixierung mit PS-g-POE-Titankomplexen

Die dargestellten Katalysatorsysteme PS-g-POE-Cp_2TiCl (Katalysator Nr. 2, 3, 5, Tabelle 18) werden mit Ethylmagnesiumbromid in THF unter reinem Stickstoff bei Normaldruck und Raumtemperatur umgesetzt. Die Ausbeute an Ammoniak nach Isopropanolyse bzw. saurer Hydrolyse wird nach Kjeldahl bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 (B 6.2.1.) aufgeführt.

4.1. Katalysator mit hoher Titanbeladung

Man suspendiert 1,5 g Katalysator Nr. 5, PS-g-POE_{7000}-Cp_2TiCl, (0,165 mmol Ti, 7,9 mg Ti) in 40 ml THF und tropft innerhalb 7 Stunden 9 ml einer EtMgBr-Lösung in THF (0,61 molar, 5,49 mmol) zu. Während des Zutropfens leitet man trockenen Stickstoff durch die Suspension des nach der Reduktion tief violett gefärbten Polymers und rührt noch weitere 42 Stunden bei Raumtemperatur.

Nach Zugabe von 30 ml Isopropanol rührt man 8 Stunden, wobei sich die blauviolette Farbe des Katalysators nicht verändert. Die überstehende THF-Lösung ist farblos. Man versetzt mit 90 ml 0,1 n HCl und rührt 15 Stunden bis der polymere Katalysator seine ursprüngliche hellgelbe Farbe aufweist.

Bei der Kjeldahl-Destillation mit anschließender Titration wurde kein Ammoniak gefunden.

4.2. Katalysator mit geringer Titanbeladung

1,5 g PS-g-POE_{7000}-Cp_2TiCl, Katalysator Nr. 3, (0,0236 mmol Ti, 1,1 mg Ti) werden in 40 ml THF suspendiert.

Man leitet trockenen Stickstoff durch die Suspension und versetzt innerhalb 7 Stunden tropfenweise mit 17 ml einer EtMgBr-Lösung (0,61 molar in THF, 10,4 mmol). Das Polymer verfärbt sich dabei sukzessive über grün nach braun und schließlich nach schwarz.

Die überstehende THF-Lösung bleibt farblos. Man rührt 42 Stunden unter Stickstoff und versetzt mit 30 ml Isopropanol.

Nach 5 Stunden zeigt das Polymer seine ursprüngliche hellgelbe Farbe. Man gibt 90 ml 0,1 n HCl zu und saugt das Copolymer auf einer Fritte ab. Nach Kjeldahl-Destillation und Titration werden 0,91 mmol NH_3 oder 0,605 mmol NH_3/g Katalysator gefunden. Dies entspricht einem NH_3/Ti-Verhältnis von 38,5.

5. Katalytische Hydrierung

5.1. Allgemeine Vorschrift

In einem 100 ml Schlenkgefäß mit Gasbürette und Septum wird der polymere Metallkatalysator unter Argon in dem entsprechenden Solvens gequollen. Die Meßbürette ist mit entgastem Siliconöl als Sperrflüssigkeit gefüllt.

Der Kolbeninhalt wird unter Rühren mehrmals evakuiert und mit Wasserstoff gespült. Im Laufe der Wasserstoff-Konditionierung verfärben sich die polymeren Rhodium- und Palladium-Katalysatoren (Tabelle 18) nach braunschwarz. Polymergebundene Kobalt- und Nickel-Katalysatoren werden mit $NaBH_4$ oder $BH_3 \cdot THF$ reduziert.

Man unterbricht das Rühren und gibt in der Regel 1 mmol des zu hydrierenden Substrats in gasförmiger, flüssiger bzw. gelöster Form über das Septum in das Hydriergefäß.

Nach Einstellung des Druckgleichgewichts wird das Substrat unter starkem Rühren hydriert. Die Wasserstoffaufnahme wird an der Meßbürette abgelesen und zeitlich verfolgt.

Über das Septum können in regelmäßigen Abständen Proben aus dem Gasraum und aus der Lösung genommen und mittels GLC analysiert werden. Die entstandenen Hydrierprodukte werden durch GC/MS-Kopplung oder Coinjektion identifiziert und die prozentuale Produktzusammensetzung wird gaschromatographisch bestimmt.

Nach dem Hydrierprozeß wird der Katalysator durch Abfiltrieren von den Produkten abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Ob ein Katalysator hydrieraktiv ist, ergibt sich aus der Testhydrierung von Cyclohexen.

Hydrierungen unter Druck werden im Autoklaven durchgeführt.

Ein 500 ml Autoklav mit Glaseinsatz und Magnetkern wird mit Katalysator, Substrat und Lösungsmittel beschickt.

Der Autoklav wird sorgfältig verschlossen, auf Dichtigkeit geprüft und mehrmals mit Argon und mit Wasserstoff gespült. Man preßt Wasserstoff auf und hydriert unter starkem Rühren bei der gewünschten Temperatur. Nach der Reaktion wird der Autoklav abgekühlt und langsam entspannt. Man filtriert den Katalysator ab und analysiert die entstandenen Hydrierprodukte.

5.2. Partielle Hydrierung von Pentin-2

Die Hydrierrate, Umsatzrate und Selektivität der immobilisierten Metallkatalysatoren bei der Hydrierung von Pentin-2 sind in Tabelle 28 (B 7.3.6.) vergleichend gegenübergestellt.

5.2.1. Hydrierung mit PS-g-POE-Metallkatalysatoren

Pentin-2 wird bei Raumtemperatur und 1 atm H_2 mit den PS-g-POE-Metallkatalysatoren Nr. 6, 7, 10, 11, 12 (Tabelle 18) hydriert. In einem 50 ml Hydriergefäß mit Gasbürette und Septum werden 100 mg Palladiumkatalysator Nr. 12 (1,28 Gew.% Pd, 1,3 mg Pd, 0,01 mmol Pd) in 30 ml Toluol unter Argon suspendiert.

Man spült mit Wasserstoff und rührt 30 - 60 Minuten, bis der Katalysator tiefschwarz gefärbt ist. Man unterbricht das Rühren und dosiert über das Septum mit einer Spritze 0,5 ml Pentin-2-Lösung (1 molar in Toluol, 0,5 mmol) zu.

Man hydriert 2 Stunden und verfolgt Umsatz und Produktzusammensetzung durch gaschromatographische Dampfraumanalyse. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 20 - 23 und in Abbildung 12 zusammengefaßt (B 7.3.1.).

5.2.2. Hydrierung mit PS/DVB-CH_2CN-Palladium

Man hydriert jeweils 1 mmol Pentin-2 in 15 ml Toluol mit 100 mg Katalysator (1 Gew.% Pd), 28 mg Katalysator (3,5 Gew.% Pd) bzw. 10 mg Katalysator (10 Gew.% Pd) ohne Basenzusatz und bei Zusatz von 5 Tropfen einer 0,5 n ethanolischen KOH-Lösung. Nach der Konditionierung in H_2-Atmosphäre sind die Katalysatoren schwarz. Hydrierverlauf und Headspace-Analyse sind in Tabelle 24 und Abbildung 13 (B 7.3.2.) aufgeführt.

5.2.3. Hydrierung mit PS-g-PIB_{5000}-Palladium

1 mmol Pentin-2 wird mit 100 mg Katalysator (0,4 mg Pd) in 30 ml Toluol unter Normalbedingungen hydriert.

(B 7.3.3., Tabelle 25, Abbildung 14).

5.2.4. Hydrierung mit unlöslichem Pd-Benzonitril-PVP

Man hydriert 1 mmol Pentin-2 mit 100 mg Katalysator (1 Gew.% Pd, 1 mg Pd) in 30 ml Isopropanol bei 1 atm H_2 und Raumtemperatur (B 7.3.4., Tabelle 26).

5.2.5. Hydrierung mit PS-g-PEI-Palladium

Das immobilisierte, N-acylierte Polyethylenimin, PS-g-PEI, (Polymer Nr. 30, Tabelle 14) koordiniert, analog PVP, Metallkomplexe über die Amidfunktion. Der PS-g-PEI-Pd-Katalysator wird analog zur Darstellung des PVP-Pd-Katalysators (C 3.10.) durch Verrühren der Komponenten PS-g-PEI und $PdCl_2 \cdot 2$ PhCN in Toluol erhalten.

Zur Hydrierung von 1 mmol Pentin-2 in 30 ml Toluol werden 50 mg PS-g-PEI-Palladium (2 Gew.% Pd, 1 mg Pd) verwendet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 27 und Abbildung 15 (B 7.3.5.) zusammengefaßt.

5.3. Partielle Hydrierung von Fettsäuren

Die PS-g-POE_{7000}-Pd- und Rh-Katalysatoren (Nr. 7, 11, 12, Tabelle 18) werden für die partielle Fettsäurehydrierung von Linolensäuremethylester, von Sojaöl (Glycerinester) und Rapsöl (Fettsäuren) verwendet. Man hydriert in Toluol unter Normalbedingungen.

5.3.1. Hydrierung von Methyllinolenat

In einem Hydriergefäß mit Gasbürette und Septum werden 250 mg PS-g-POE_{7000}-Pd-Katalysator Nr. 11 (0,64 Gew.% Pd, 1,6 mg Pd) in 30 ml Toluol suspendiert und unter Wasserstoff bis zur Schwarzfärbung des Copolymers gerührt.

Man versetzt mit 0,16 ml Linolensäuremethylester (142 mg, 0,5 mmol) und hydriert 3 Stunden. Nach einer Stunde Hydrierzeit wurde 1 Äquivalent H_2 aufgenommen. Während der Hydrierung werden mit einer Spritze Proben aus dem Reaktionsraum entnommen und direkt analysiert. Die Hydrierung mit den Katalysatoren Nr. 7 und 12 wird analog durchgeführt. Die gaschromatographisch bestimmte Fettsäurezusammensetzung ist in Tabelle 29 (B 7.4.1.) aufgelistet.

5.3.2. Hydrierung von Sojaöl und Rapsöl

Die Hydrierung wird wie in Kapitel C 5.1. beschrieben ausgeführt. Man hydriert 500 mg Öl in 30 ml Toluol mit 80 mg

Katalysator Nr. 11 (0,64 Gew.% Pd, 0,5 mg Pd) bzw. mit 40 mg Katalysator Nr. 12 (1,28 Gew.% Pd, 0,5 mg Pd) bei Normalbedingungen bis zur Aufnahme von 11 ml Wasserstoff. Das hydrierte Öl wird vom Katalysator abgetrennt. Die Fettsäuren werden in ihre Methylester überführt und die Fettsäurezusammensetzung wird gaschromatographisch untersucht. Trans-Anteile werden darüberhinaus IR-spektroskopisch bestimmt[375)376)]. Die Analysen der Öle vor und nach der Hydrierung sind in den Tabellen 30 und 31 aufgeführt (B 7.4.1.).

5.4. Hydrogenolyse von L-Cystin zu L-Cystein

Zur Hydrogenolyse von 1 mmol L-Cystin in wässriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten werden die PS-g-POE_{6000}-Pd-Katalysatoren Nr. 13 und 14 verwendet (Tabelle 32, B 7.5.2.).

300 mg des polymeren Palladiumkatalysators Nr. 14 (1,6 Gew.% Pd, 4,8 mg Pd) werden in einer Hydrierapparatur in 30 ml destilliertem Wasser suspendiert und unter Wasserstoff konditioniert (C 5.1.). Man löst 240 mg reines L-(-)-Cystin (1 mmol) unter Zugabe von Natriumcarbonat in 30 ml Wasser bei pH 10.

Substratlösung und Katalysatorsuspension werden vereinigt. Man hydriert 24 Stunden bei 1 atm H_2 und Raumtemperatur. Es werden 10,3 ml Wasserstoff verbraucht.

Unter Schutzgas wird das Reaktionsgemisch vom Katalysator abgetrennt und angesäuert. Zur Analyse der Reaktionsprodukte wird ein Aliquot der Lösung unter Argon von Lösungsmittel befreit und der Rückstand wie beschrieben derivatisiert. Die Aminosäuren werden mittels GLC als PFP/Methylester an Chirasil-Val-Kapillaren getrennt und die Zusammensetzung wird bestimmt.

5.5. Hydrierung von Alkylanthrachinon

Ein Hydriergefäß mit Gasbürette wird über eine Fritte mit einem Schlenkgefäß verbunden. 300 mg Palladiumkatalysator Nr. 12 (Tabelle 18, 1,28 Gew.% Pd, 3,8 mg Pd) werden im Hydrierkolben ohne Zugabe eines Quellungsmittels in einer Wasserstoffatmosphäre reduziert. Das schwarze Katalysatorpulver wird mit der gelben Alkylanthrachinon-Arbeitslösung versetzt. Man hydriert unter Normalbedingungen bis sich der Ansatz nach dunkelgrün verfärbt hat und notiert den H_2-Verbrauch. Die tiefgrüne Hydrochinonlösung wird über die Fritte in das Schlenkgefäß abgesaugt. Man leitet Luftsauerstoff durch die grüne Lösung, wobei das gelbe Anthrachinon zurückgebildet wird. Das entstandene H_2O_2 wird mit Wasser extrahiert und die organische Phase über Molsieb getrocknet.

Mit der trockenen Arbeitslösung wird der Katalysator in das Hydriergefäß rückgespült und man hydriert erneut. Man bestimmt die Hydrierraten von 5 Reduktions-Oxidations-Zyklen bei 1 atm H_2, Raumtemperatur und konstanter Rührgeschwindigkeit.

5.6. Hydrierung von Phenolen

5.6.1. Hydrierung von 4-tert.-Butylphenol

In einen 500 ml Autoklav mit Glaseinsatz und Magnetkern gibt man 1 g PS-g-POE_{7000}-Rh-Katalysator Nr. 7 (Tabelle 18, 1,24 Gew.% Rh, 12,4 mg Rh), 80 ml Lösungsmittel und 300 mg 4-tert.-Butylphenol (2 mmol).

Der Autoklav wird verschlossen und mit Argon und anschliessend mit Wasserstoff gespült. Man preßt 60 bar H_2 auf und hydriert 8 bis 24 Stunden bei 60°C.

Nach dem Abkühlen wird der Autoklav langsam entspannt. Der jetzt schwarz gefärbte Katalysator wird abgesaugt und die klare, farblose Hydrierlösung wird gaschromatographisch auf die Produktzusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 34 (B 7.7.1.) zusammengefaßt.

Durch GC/MS-Kopplung wurden identifiziert:

tert.-Butylcyclohexan:

M^+ 140
m/e 56 (C_4H_8)

4-tert.-Butylcyclohexanon:

M^+ 154
m/e 98 M^+ - 56 (C_4H_8)

cis, trans-4-tert.-Butylcyclohexanol:

m/e 138 M^+ - 18 (H_2O)
m/e 99 M^+ - 57 (C_4H_9)
m/e 81 138 - 57 (C_4H_9)

5.6.2. Hydrierung von p-Nitrophenol

500 mg PS-g-POE_{7000}-Rhodium (Kat. Nr. 7, 1,24 Gew.% Rh, 6,2 mg Rh) werden in 30 ml THF suspendiert und 20 Stunden bei 60°C unter Wasserstoff voraktiviert.

Man versetzt mit 70 mg p-Nitrophenol in 10 ml THF (0,5 mmol) und hydriert 24 Stunden bei Normalbedingungen. Der Umsatz wird dünnschichtchromatographisch verfolgt.

Umsatzkontrolle: DC p-Aminophenol
R_F = 0,57 ($CHCl_3$/MeOH/Essigester 65 : 25 : 10)
UV +
Ninhydrin +
IR keine Banden bei 1530 und 1350 cm^{-1} ($-NO_2$)

In einem Autoklav werden 280 mg p-Nitrophenol (2 mmol) in 80 ml THF mit 1 g Rhodiumkatalysator Nr. 7 (Tabelle 18, 1,24 Gew.% Rh, 12,4 mg Rh) 16 Stunden bei 60 bar H_2 und 60°C hydriert.

Nach der Reaktion wird die farblos klare Lösung vom Katalysator abgetrennt und analysiert.

Umsatzkontrolle: DC 4-Aminocyclohexanol
R_F = 0,15 ($CHCl_3$/MeOH/Essigester 65 : 25 : 10)
UV -
Ninhydrin +

Nach der Derivatisierung mit PFP-Anhydrid werden die isomeren Aminocyclohexanole als N,O-PFP-Derivate mittels GC und GC/MS identifiziert.

5.6.3. Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanon

In einem 500 ml Autoklav werden 94 mg Phenol (1 mmol) in 40 ml Methylenchlorid mit 500 mg PS-g-POE_{5000}-Rh-Katalysator Nr. 8 (Tabelle 18, 1,54 Gew.% Rh, 7,7 mg Rh) hydriert.

Nach Abtrennung des Katalysators wird die Lösung gaschromatographisch analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 35 (B 7.7.3.) zusammengefaßt.

In Wasser als Lösungsmittel verläuft die Hydrierung von Phenol unter sehr milden Bedingungen quantitativ.

In einem 100 ml Schlenkgefäß mit Gasbürette und Septum werden 500 mg PS-g-POE_{5000}-Rhodiumkatalysator (Kat. Nr. 8, 1,54 Gew.% Rh, 7,7 mg Rh) in 40 ml Wasser suspendiert und in einer Wasserstoffatmosphäre 45 Minuten bis zur vollständigen Schwarzfärbung des Katalysators gerührt. Nach

erfolgter Reduktion des Rhodium-Trägerkatalysators unterbricht man das Rühren und gibt 94 mg Phenol (1 mmol) in 3 ml Wasser und 1 ml 1 n Salzsäure in das Hydriergefäß.

Man hydriert bei Raumtemperatur und 1 atm H_2 und verfolgt die Wasserstoffaufnahme an der Meßbürette. Nach einer Stunde wurden 50 ml H_2 verbraucht.

Über das Septum werden in regelmäßigen Abständen Proben aus der Lösung entnommen und die prozentuale Zusammensetzung der Hydrierprodukte wird gaschromatographisch bestimmt.

Die zeitliche Änderung der Produktzusammensetzung ist in Tabelle 36 und in Abbildung 16 (B 7.7.3.) aufgeführt.

5.6.4. Hydrierung von Thymol

Man hydriert 2 mmol Thymol (300 mg) in 80 ml THF mit 1 g PS-g-POE_{7000}-Rh-Katalysator Nr. 9 (Tabelle 18, 1,13 Gew.% Rh, 11,3 mg Rh) im Autoklav (80 bar H_2) bei 60°C.

Nach einer Hydrierzeit von 40 Stunden wird, nach Abtrennung des heterogenen Katalysators, ein Teil der farblosen Hydrierlösung derivatisiert und gaschromatographisch untersucht (B 7.7.4.1.). Man erhält bei 40 %igem Umsatz 16 % racemisches Neomenthol und 24 % racemisches Neoisomenthol (B 7.7.4.2., Tabelle 38).

5.7. Hydrierung von (Z)-(Acetylamino)zimtsäuremethylester

Der Katalysator PS-g-POE_{6000}-Pd-(S)-Leu Nr. 14 (Tabelle 18, 1,6 Gew.% Pd, 180 mg, 2,9 mg Pd) wird in 50 ml Toluol suspendiert und unter Wasserstoff voraktiviert.

Man versetzt mit 110 mg (Z)-(Acetylamino)zimtsäuremethylester (0,5 mmol) in Toluol und hydriert 18 Stunden unter Normalbedingungen bis zur Aufnahme von 11 ml Wasserstoff.

Nach Abtrennung des Katalysators wird das Filtrat direkt gaschromatographisch untersucht. Man bestimmt die Enantiomerenzusammensetzung von N-Acetylphenylalaninmethylester über die Trennung an Chirasil-Val-Kapillaren (B 7.8., Tabelle 41).

D ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden unlösliche Pfropfcopolymere mit lipophiler und hydrophiler Polymerseitenkette synthetisiert. Die erhaltenen Sequenz- oder Spacerpolymere werden im zweiten Teil der Arbeit als Trägermatrices zur Immobilisierung metallhaltiger Homogenkatalysatoren verwendet. Durch das Spacerkonzept sollen die Vorzüge der Heterogenkatalyse mit den Vorteilen der Homogenkatalyse verbunden werden.

Als Pfropfgrundlage dient zum einen ein chlormethyliertes, vernetztes Polystyrol/Divinylbenzol-Copolymer, das Merrifield-Harz PS/DVB-CH_2Cl, zum andern wird das aus PS/DVB-CH_2Cl über eine Wittig-Sequenz zugängliche vernetzte Styrylpolymer PS/DVB-$CH{=}CH_2$ als Präpolymer eingesetzt.

Es werden anionische, kationische und radikalische Pfropfungsmethoden untersucht. Monomerumsatz, Pfropfausbeute, Polymerisationsgrad der gepfropften Einheit und Beladung der Matrix werden bestimmt. Durch anionische Pfropfungsmethoden sind die amphiphilen Polystyrol/Divinylbenzol-Polyoxyethylen-Pfropfcopolymere, PS-g-POE, zugänglich. Ein Verfahren zur Bestimmung der Hydroxylzahl des unlöslichen PS-g-POE-OH wird ausgearbeitet. Modellvorstellungen zur Konstitution und Konformation der an der Trägermatrix fixierten linearen Polymerketten werden diskutiert.

Poly(Styrol/DVB-g-Isobutylen)-Pfropfcopolymere, PS-g-PIB, werden bei tiefer Temperatur durch carbokationische Pfropfcopolymerisation von Isobutylen an PS/DVB-CH_2Cl (Initiator) in Anwesenheit der Lewis-Säuren (Coinitiator) $Et_{3-n}AlCl_n$, BCl_3 und $SnCl_4$ dargestellt. Aus IR-spektroskopischen Untersuchungen ergeben sich signifikante Unterschiede in der Coinitiatoraktivität der Friedel-Crafts-Säuren.

Mit Zinn(IV)-chlorid als Coinitiator wird das PS-g-PIB_{5000}-Pfropfcopolymer mit einem mittleren Polymerisationsgrad an gepfropften Monomereinheiten von n = 90 synthetisiert. Das polymere Benzylkation wirkt als Initiator der kationischen Polyaddition durch Kationisierung von Isobutylen nach einem 'grafting-from'-Mechanismus. Aus den IR- und NMR-Spektren ergibt sich eine Kopf/Schwanz-Verknüpfung der Monomerbausteine des PIB im Pfropfcopolymer. Mit Hilfe der ^{13}C-NMR-Spektroskopie in Suspension gelingt der Nachweis von Vinyliden-Endgruppen im PS-g-PIB_{5000}. Die scharfen Resonanzen der Polymerseitenkette mit schmalen Linienbreiten sprechen für eine hohe Beweglichkeit der PIB-Spacer.

Durch kationische, ringöffnende Pfropfcopolymerisation von L-(-)-Lactid und 2-Methyl-2-oxazolin mit PS/DVB-CH_2Cl werden Poly(Styrol/DVB-g-S-Lactic Acid)-Pfropfcopolymere, PS-g-PLA, bzw. Poly(Styrol/DVB-g-N-Acylethylenimin)-Pfropfcopolymere, PS-g-PEI, erhalten.

Bei PS-g-PLA sprechen die experimentellen Ergebnisse für eine Friedel-Crafts-Acylierung der polymeren Matrix durch das in Gegenwart von Et_3Al oder Et_2Zn gebildete PLA-Homopolymer über einen 'grafting-onto'-Mechanismus. Die Homopolymere sind optisch aktiv. Chirale Oxazolin-Monomere werden synthetisiert und charakterisiert. Durch radikalische Pfropfcopolymerisation von N-Vinylpyrrolidon mit PS/DVB-CH_2Cl und PS/DVB-$CH{=}CH_2$ in Anwesenheit radikalliefernder Coinitiatoren sind Poly(Styrol/DVB-g-N-Vinylpyrrolidon)-Pfropfcopolymere zugänglich. Verschiedene Radikalstarter werden auf ihre Coinitiatoraktivität untersucht. Durch das gezielte Ausnützen des Trommsdorff-Effekts wird ein vernetztes, unlösliches Polyvinylpyrrolidon-Gel dargestellt.

Nach Beladen der Pfropfcopolymere mit Metallkomplexen sind die Trägerkatalysatoren für die katalytische Stickstoff-Fixierung und für die katalytische Hydrierung und Hydrogenolyse reduzierbarer Substrate geeignet. Die polymergebundenen

Metallkomplex-Katalysatoren werden für technisch relevante Hydrierprozesse eingesetzt.

Durch metathetische Substitution werden nach der entwickelten Butylat-Methode die freien Hydroxygruppen des PS-g-POE-OH mit Halogenoübergangsmetallkomplexen umgesetzt. Die Metallbeladung ist in den meisten Fällen quantitativ.

Mit PS-g-POE-Titankomplexen und Ethylmagnesiumbromid als Reduktionsmittel gelingt die katalytische Reduktion des molekularen Stickstoffs in aprotischem Medium unter Normalbedingungen. Nach Alkoholyse der Nitridspezies werden rund 40 mol Ammoniak pro mol Titan entwickelt. Die NH_3-Ausbeute ist von der Titanbeladung abhängig. Als Cokatalysatoren werden niedervalente Magnesiumverbindungen postuliert.

Der polymere Tolunitril-Pd-Komplex PS/DVB-CH_2CN-Palladium, das gelartige PVP-Palladium und an den Pfropfcopolymeren immobilisierte Palladium- und Rhodiumkomplexe sind nach Konditionierung in einer H_2-Atmosphäre aktive Hydrierkatalysatoren.

Die partielle Hydrierung von Pentin-2 zu cis-Penten-2 bei quantitativem Substratumsatz dient als Sonde zur Bestimmung der Selektivität des spacerimmobilisierten Katalysators.

Bei gleichem Hydrierungsgrad werden die Hydrierrate, die Umsatzrate und die cis-Selektivität verschiedener, an Pfropfcopolymeren heterogenisierter Metallkomplexe verglichen.

Die Katalysatoren PS-g-PIB_{5000}-Palladium und PS-g-PEI-Palladium erreichen eine cis-Selektivität von über 80 % bei quantitativem Pentin-2-Umsatz. Die Hydrierkurve zeigt einen deutlichen Knick nach Aufnahme von einem Äquivalent Wasserstoff. Die Selektivität bleibt auch im Überhydrierbereich über längere Zeit erhalten.

Die polymeren Katalysatoren sind in allen Fällen aktiver als der entsprechende Homogenkatalysator Bis(Benzonitril)-dichloropalladium(II), $PdCl_2(PhCN)_2$.

Bei der partiellen Hydrierung mehrfach ungesättigter Fettsäuren im Soja- und Rapsöl mit PS-g-POE-Metallkatalysatoren beobachtet man eine starke Tendenz zur Bildung geometrischer Isomere und die Neigung zur Doppelbindungswanderung. Die trans-Gehalte in den hydrierten Ölen liegen vergleichsweise hoch.

Mit PS-g-POE_{6000}-Palladium wird L-(-)-Cystin nahezu quantitativ und racemisierungsfrei zu L-(+)-Cystein reduziert. Die Hydrogenolyse von Schutzgruppen verläuft, besonders bei sterisch anspruchsvollen Boc-Aminosäure-Derivaten, in unbefriedigenden Ausbeuten.

Eine behinderte Diffusion der Substrate aufgrund der mikroporösen Struktur der vernetzten Matrix kann für die auffallend niedrigen Hydrierraten bei der Hydrierung von Anthrachinon zu Anthrahydrochinon (Anthrachinon-Verfahren) verantwortlich gemacht werden.

Die dargestellten Katalysatoren sind von der Aktivitätsseite für einen technischen Einsatz beim AO-Verfahren zur Gewinnung von H_2O_2 ungeeignet. Der PS-g-POE_{6000}-Pd-Katalysator begünstigt in erstaunlichem Ausmaß die Tautomerisierung von Anthrahydrochinon zu Oxanthron. Die Tautomerisierung konkurriert mit der Hydrierung, sodaß mit zunehmendem Hydrierungsgrad die Hydrierrate abnimmt.

Die beobachtete Isomerisierungsaktivität POE-gebundener Metallkomplexe wird bei der Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanon gezielt ausgenützt ('catalyst design').

Die Kernhydrierung von 4-tert.-Butylphenol unter H_2-Druck mit PS-g-POE_{7000}-Rhodium in Methylenchlorid liefert mit

90 %iger Selektivität 4-tert.-Butylcyclohexanon. Unter gleichen Bedingungen entstehen in dem eher basischen Solvens THF die entsprechenden isomeren Alkohole in einem cis/trans-Verhältnis von 60 : 40.

Die Bildung cokatalytisch wirkender Protonen wird diskutiert. Aus p-Nitrophenol entstehen durch Hydrierung des aromatischen Systems die isomeren Aminocyclohexanole.

Der Stammkörper Phenol wird in wässrigem System bereits bei Normalbedingungen rasch und mit 90 %iger Selektivität zu Cyclohexanon hydriert. Saure Bedingungen begünstigen die Bildung von Cyclohexanon gegenüber Cyclohexanol. Ein Spacereffekt der POE-Seitenkette bezüglich der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Substrat wird postuliert.

Bei der Hydrierung von Thymol erhält man Mentholisomere.

Zur Bestimmung der Diastereomerenzusammensetzung und der Enantiomerenreinheit der Diastereomere können sämtliche Mentholisomere mittels Kapillargaschromatographie an einer chiralen stationären Phase getrennt werden. Durch Hintereinanderschaltung einer Chirasil-Val-Kapillare (30m) und einer 40m-Glaskapillare, belegt mit Carbowax 20M, gelingt die quantitative Grundlinientrennung der acht stereoisomeren Menthole als Isopropylurethan-Derivate. Man findet eine Korrelation von absoluter Konfiguration und Retentionsverhalten der Selektanden mit der absoluten Konfiguration des Selektors.

Die optisch aktiven Polymere Poly(S-Lactic Acid), PLA, und PS-g-PLA induzieren bei der Hydrierung des prochiralen Enamids (Z)-(Acetylamino)zimtsäuremethylester keine Chiralität. Der immobilisierte Palladium-(S)-Leucinkomplex liefert bei der asymmetrischen Hydrierung der Dehydroaminosäure in geringer optischer Ausbeute das "falsche" Enantiomer D-Phenylalanin.

E LITERATURVERZEICHNIS

1. J. H. Sinfelt, Chem. Ind., 1984, 403

2. W. Swodenk, Chem.-Ing.-Tech., 56, 1 (1984)

3. K.-H. Schmidt, Chemische Industrie, 107, 380 (1984)

4. W. Keim, Chemische Industrie, 107, 397 (1984)

5. G. C. A. Schuit, B. C. Gates, Chem. Tech., 13, 556 (1983)

6. H. Spoor, Angew. Makromol. Chem., 123/124, 1 (1984)

7. K. Geckeler, V. N. R. Pillai, M. Mutter, Adv. Polym. Sci., 39, 65 (1980)

8. R. Duncan, J. Kopeček, Adv. Polym. Sci., 57, 51 (1984)
J. B. Lloyd, R. Duncan, J. Kopeček, Pure Appl. Chem., 56, 1301 (1984)

9. H. Strathmann, "Trennung von molekularen Mischungen mit Hilfe synthetischer Membranen", Steinkopf, Darmstadt, 1979
H. Strathmann, Habilitationsschrift, Universität Tübingen, 1981

10. W. Heitz, W. Krappitz, C. Stützel-Bilbao, B. Neumann, Angew. Makromol. Chem., 123/124, 147 (1984)

11. H.-G. Elias, "Makromoleküle", Hüthig und Wepf, Heidelberg, 1981

12. E. Bayer, Z. Naturforsch., 38b, 1281 (1983)

13. I. N. Topchieva, Russ. Chem. Rev., 49, 260 (1980)

14. M. Mutter, Tetrahedron Lett., 1978, 2839

15. K. Geckeler, Polym. Bull, 1, 427 (1979)

16. K. Geckeler, E. Bayer, Polym. Bull., 1, 691 (1979)
K. Geckeler, E. Bayer, Polym. Bull., 3, 347 (1980)
E. Bayer, H. Zheng, K. Geckeler, Polym. Bull, 8, 585 (1982)

17. P. Ferruti, M. C. Tanzi, L. Rusconi, R. Cechi, Makromol. Chem., 182, 2183 (1981)

18. A. Fradet, E. Maréchal, Polym. Bull., 4, 205 (1981)

19. A. F. Bückmann, M. Morr, G. Johansson, Makromol. Chem., 182, 1379 (1981)

20. G. Ziegast, B. Pfannemüller, Polym. Bull., 4, 467 (1981)
G. Ziegast, B. Pfannemüller, Makromol. Chem., Rapid Commun., 5, 363 (1984)

21. G. Broze, P. M. Lefèbvre, R. Jérôme, P. Teyssié, Makromol. Chem., 178, 3171 (1977)
M. Sépulchre, G. Paulus, R. Jérôme, Makromol. Chem., 184, 1849 (1983)

22. J. M. Harris, E. C. Struck, M. G. Case, M. S. Paley, M. Yalpani, J. M. Van Alstine, D. E. Brooks, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22, 341 (1984)
J. M. Harris, N. H. Hundley, T. G. Shannon, E. C. Struck, J. Org. Chem., 47, 4789 (1982)
S. P. McManus, K. Yorks, J. M. Harris, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 23, 379 (1985)

23. Y. Imai, S. Ogata, M. Kakimoto, Makromol. Chem., Rapid Commun., 5, 47 (1984)

24. R. Goldman, L. Goldstein, E. Katchalsky, in "Biochemical Aspects of Reactions in Solid Supports", G. R. Stark, (Ed.), London, Academic Press, 1971

25. N. Grubhofer, L. Schleith, Naturwissenschaften 40, 508 (1953)

26. R. B. Merrifield, Fed. Proc., Fed. Am. Soc. Exp. Biol., 21, 412 (1962)

27. R. B. Merrifield, J. Am. Chem. Soc., 85, 2149 (1963)

28. R. B. Merrifield, Biochemistry, 3, 1385 (1964)

29. R. B. Merrifield, Science, 150, 178 (1965)

30. R. B. Merrifield, Endeavour, 24, 3 (1965)

31. C. Birr, "Aspects of the Merrifield Peptide Synthesis" in "Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry" (K. Hafner, C. W. Rees, B. M. Trost, J. M. Lehn, P. von Ragué Schleyer, R. Zahradnik, Eds.), Vol. 8, Springer, Berlin, 1978

32. G. Barany, R. B. Merrifield in "The Peptides: Analysis, Synthesis, Biology" (E. Gross, J. Meienhofer, Eds.), Academic Press, New York, 1980, Vol. II, p. 1

33. C. U. Pittman, Jr., G. O. Evans, Chem. Tech. 3, 560 (1973)

34. C. C. Leznoff, Chem. Soc. Rev., 3, 65 (1974)

35. C. G. Overberger, K. N. Sannes, Angew. Chem., 86, 139 (1974)

36. E. C. Blossey, D. C. Neckers, "Solid Phase Synthesis", Halsted Press, New York, 1975

37. D. C. Neckers, J. Chem. Educ., 52, 695 (1975)

38. A. Patchornik, M. A. Kraus, Pure Appl. Chem., 43, 503 (1975)

39. A. Patchornik, M. A. Kraus, Pure Appl. Chem., 46, 183 (1976)
A. Patchornik, Nouv. J. Chim., 6, 639 (1982)

40. G. A. Crosby, Aldrichimica Acta 9, 15 (1976)

41. N. K. Mathur, R. E. Williams, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., C15, 117 (1976)

42. J. I. Crowley, H. Rapoport, Acc. Chem. Res., 9, 135 (1976)

43. W. Heitz, Adv. Polym. Sci., 23, 1 (1977)

44. C. U. Pittman, Jr., Polym. News 4, 5 (1977)

45. P. Hodge, Chem. Brit., 14, 237 (1978)

46. C. C. Leznoff, Acc. Chem. Res., 11, 327 (1978)

47. G. Manecke, P. Reuter, Pure Appl. Chem., 51, 2313 (1979)

48. O. Vogl, Pure Appl. Chem., 51, 2409 (1979)

49. P. Hodge, D. C. Sherrington, Eds., "Polymer-supported Reactions in Organic Synthesis", Wiley, New York, 1980

50. N. K. Mathur, C. K. Narang, R. E. Williams, "Polymers as Aids in Organic Chemistry", Academic Press, New York, 1980

51. M. A. Kraus, A. Patchornik, J. Polym. Sci., Macromol. Rev., 15, 55 (1980)

52. C. U. Pittman, Jr., Polym. News, 6, 223 (1980)

53. C. U. Pittman, Jr., Polym. News, 6, 270 (1980)

54. C. U. Pittman, Jr., Polym. News, 7, 214, 246 (1981)

55. J. M. J. Fréchet, Tetrahedron, 37, 663 (1981)

56. A. Akelah, Synthesis 1981, 413

57. A. Akelah, D. C. Sherrington, Chem. Rev., 81, 557 (1981)
A. Akelah, D. C. Sherrington, Polymer, 24, 1369 (1983)

58. A. Akelah, J. Chem. Technol. Biotechnol, Chem. Technol., 34A, 263 (1984)

59. E. Chiellini, R. Solaro, S. D'Antone, Makromol. Chem., Suppl., 5, 82 (1981)

60. C. U. Pittman, Jr., Polym. News, 8, 13, 84, 138 (1982)

61. C. U. Pittman, Jr., Polym. News, 8, 336 (1983)
C. U. Pittman, Jr., Polym. News, 9, 363 (1984)
C. U. Pittman, Jr., Polym. News, 10, 50, 75 (1984)

62. A. McKillop, D. W. Young, Synthesis, 1979, 401, 481

63. J. Klein, H. Widdecke, N. Bothe, Makromol. Chem., Suppl. 6, 211 (1984)

64. O. Vogl, Makromol. Chem., Suppl. 7, 1 (1984)
O. Vogl, J. Macromol. Sci.-Chem., A21, 1217 (1984)

65. J. M. J. Fréchet, M. J. Farrall in "The Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers", (S. S. Labana, Ed.), Academic Press, New York, 1977, p. 59

66. J. M. J. Fréchet, W. Amaratunga, J. Halgas, Nouv. J. Chim., 6, 609 (1982)

67. D. C. Sherrington, Nouv. J. Chim., 6, 661 (1982)

68. J. A. S. Howell, M. Berry, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 1039

69. P. Hodge, J. Waterhouse, Polymer, 22, 1153 (1981)
N. P. Bullen, P. Hodge, F. G. Thorpe, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1981, 1863

70. M. Ricard, D. Villemin, A. Ricard, Polym. Bull., 4, 329 (1981)

71. A. J. Hagen, M. J. Farrall, J. M. J. Fréchet, Polym. Bull., 5, 111 (1981)

72. N. Kobayashi, K. Iwai, Makromol. Chem., Rapid Commun., 2, 105 (1981)

73. K. Geckeler, H. Zheng, E. Bayer, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn., 21, 3541 (1983)

74. K. W. Pepper, H. M. Paisley, M. A. Young, J. Chem. Soc., 1953, 4097

75. R. S. Feinberg, R. B. Merrifield, Tetrahedron, 30, 3209 (1974)

76. J. T. Sparrow, Tetrahedron Lett., 1975, 4637

77. H. M. Relles, W. Schluenz, J. Am. Chem. Soc., 96, 6469 (1974)

78. W. T. Ford, S. A. Yacoub, J. Org. Chem., 46, 819 (1981)

79. W. Weiss, J. Occup. Med., 18, 194 (1976)

80. R. H. Grubbs, S. C. H. Su, J. Organometal. Chem., 122, 151 (1976)

81. M. J. Farrall, J. M. J. Fréchet, J. Org. Chem., 41, 3877 (1976)

82. W. P. Weber, C. W. Gokl, "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis", Springer, Heidelberg, 1977

83. C. M. Starks, C. Liotta, "Phase Transfer Catalysis", Academic Press, New York, 1978

84. E. V. Dehmlow, S. S. Dehmlow, "Phase Transfer Catalysis", Verlag Chemie, Weinheim, 1980

85. H. Alper, Adv. Organometal. Chem., 19, 183 (1981)

86. J. E. L. Roovers, Polymer, 17, 1107 (1976)

87. T. Nishikubo, T. Iizawa, K. Kobayashi, Makromol. Chem., Rapid Commun., 1, 765 (1980)
T. Nishikubo, T. Iizawa, K. Kobayashi, Makromol. Chem., Rapid Commun., 2, 387 (1981)

88. L. J. Mathias, J. Macromol. Sci.-Chem., A15, 853 (1981)

89. A. S. Góźdź, Makromol. Chem., Rapid Commun., 2, 387, 595 (1981)
A. S. Góźdź, Polym. Bull., 5, 591 (1981)
A. S. Góźdź, A. Rapak, Makromol. Chem., Rapid Commun., 2, 359 (1981)

90. L. J. Mathias, C. E. Carraher, Jr., Eds., Polymer Science and Technology, Vol. 24, "Crown Ethers and Phase Transfer Catalysis in Polymer Science", Plenum Press, New York, 1984

91. A. Cheminat, C. Benezra, M. J. Farrall, J. M. J. Fréchet, Can. J. Chem., 59, 1405 (1981)
A. Cheminat, C. Benezra, M. J. Farrall, J. M. J. Fréchet, Tetrahedron Lett., 21, 617 (1980)

92. J. M. J. Fréchet, M. D. de Smet, M. J. Farrall, J. Org. Chem., 44, 1774 (1979)
J. M. J. Fréchet, J. Macromol. Sci.-Chem., A15, 877 (1981)

93. J. Schäfer, E. O. Stejskal, R. Buchdahl, Macromolecules 10, 384 (1977)

94. D. L. Van der Hart, W. L. Earl, A. N. Garroway, J. Magn. Reson., 44, 361 (1981)

95. V. N. McBrierty, D. C. Douglass, J. Polym. Sci., Macromol. Rev., 16, 295 (1981)

96. B. C. Gerstein, Anal. Chem., 55, 781A, 899A (1983)

97. E. Bayer, K. Albert, J. Reiners, M. Nieder, D. Müller, J. Chromatogr., 264, 197 (1983)

98. N. J. Coville, C. P. Nicolaides, J. Organometal. Chem., 219, 371 (1981)

99. J. I. Crowley, T. B. Harvey, H. Rapoport, J. Macromol. Sci.-Chem., A7, 1117 (1973)

100. R. L. Letsinger, M. J. Kornet, J. Am. Chem. Soc., 85, 3045 (1963)

101. M. Fridkin, A. Patchornik, E. Katchalski, J. Am. Chem. Soc., 88, 3164 (1966)

102. R. B. Merrifield, Adv. Enzymol. Relat. Areas Mol. Biol., 32, 221 (1969)

103. H. A. Staab, Angew. Chem., 74, 407 (1962)

104. G. Manecke, M. Stärk, Makromol. Chem., 185, 847 (1984)

105. B. J. Cohen, H. Karoly-Hafeli, A. Patchornik, J. Org. Chem., 49, 922 (1984)

106. P. Hodge, B. J. Hunt, E. Khoshdel, J. Waterhouse, Nouv. J. Chim., 6, 617 (1982)
P. Hodge, B. J. Hunt, E. Khoshdel, J. Waterhouse, Polym. Prepr., 23, 147 (1982)
P. Hodge, E. Khoshdel, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1984, 195

107. M. Bernard, W. T. Ford, E. C. Nelson, J. Org. Chem., 48, 3164 (1983)
M. Bernard, W. T. Ford, T. W. Taylor, Polym. Prepr., 25, 170 (1984)

108. J. M. J. Fréchet, E. Eichler, Polym. Bull., 7, 345 (1982)

109. M. J. Farrall, M. Alexis, M. Trecarten, Polymer, 24, 114 (1983)

110. J. M. J. Fréchet, J. Halgas, D. C. Sherrington, React. Polym., 1, 227 (1983)
A. Akelah, D. C. Sherrington, Polym. Commun., 24, 147 (1983)

111. M. Mutter, E. Bayer, Nature, 237, 512 (1972)

112. M. Mutter, H. Hagenmaier, E. Bayer, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 10, 811 (1971)

113. M. Mutter, E. Bayer, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 13, 88 (1974)

114. M. Mutter, H. Hagenmaier, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 13, 149 (1974)

115. M. Mutter, E. Bayer, in "The Peptides: Analysis, Synthesis, Biology", (E. Gross, J. Meienhofer, Eds.), Academic Press, New York, 1980, Vol. II, p. 285

116. F. Brandstetter, H. Schott, E. Bayer, Tetrahedron Lett., 1973, 2997
F. Brandstetter, H. Schott, E. Bayer, Makromol. Chem., 176, 2163 (1975)

117. C. C. Leznoff, J. Y. Wong, Can. J. Chem., 50, 2892 (1972)
J. Y. Wong, C. C. Leznoff, Can. J. Chem., 51, 2452, 3756 (1973)
T. M. Fyles, C. C. Leznoff, J. Weatherstone, Can. J. Chem., 56, 1031 (1978)
Z.-H. Xu, C. R. McArthur, C. C. Leznoff, Can. J. Chem., 61, 1405 (1983)

118. P. Hodge, J. Waterhouse, Polym. Prepr., 23, 142 (1982)
P. Hodge, J. Waterhouse, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1983, 2319

119. G. Wulff, Pure Appl. Chem., 54, 2093 (1982)

120. J. M. J. Fréchet, A. J. Hagen, C. Benezra, A. Cheminat, Pure Appl. Chem., 54, 2181 (1982)

121. M. G. Djamali, K. H. Lieser, Angew. Makromol. Chem., 116, 195 (1983)

122. G. Sturtz, J. C. Clement, Polym. Bull., 9, 125 (1983)

123. M. Tomoi, O. Abe, N. Takasu, H. Kakiuchi, Makromol. Chem., 184, 2431 (1983)

124. N. Kahana, A. Deshe, A. Warshawsky, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 23, 231 (1985)
A. Warshawsky, Angew. Makromol. Chem., 109/110, 171 (1982)

125. E. Bayer, H. Eberhardt, K. Geckeler, Angew. Makromol. Chem., 97, 217 (1983)
E. Bayer, P.-A. Grathwohl, K. Geckeler, Angew. Makromol. Chem., 113, 141 (1983)
E. Bayer, P.-A. Grathwohl, K. Geckeler, Makromol. Chem., 184, 969 (1983)

126. G. Blaschke, Angew. Chem., 92, 14 (1980)
G. Blaschke, H. Markgraf, Arch. Pharm., 317, 465 (1984)

127. V. A. Davankov, Adv. Chromatogr., 18, 139 (1980)
V. A. Davankov, A. A. Kurganov, A. S. Bochkov, Adv. Chromatogr., 22, 71 (1983)

128. W. Lindner, Chimia, 35, 294 (1981)
W. Lindner, Österr. Chemie-Zeitschr., 84, 163 (1983)

129. A. Mannschreck, A. Talvitie, W. Fischer, G. Snatzke, Monatsh. Chem., 114, 101 (1983)

130. Y. Okamoto, S. Honda, K. Hatada, I. Okamoto, Y. Toga, S. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 1681 (1984)

131. W. H. Pirkle, J. Finn, in "Asymmetric Synthesis", Vol. 1, Academic Press, New York, 1983, p. 87

132. R. H. Liu, W. W. Ku, J. Chromatogr., 271, 309 (1983)

133. V. Schurig, Angew. Chem., 96, 733 (1984)

134. H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, J. Chromatogr. Sci., 15, 174 (1977)
H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, Angew. Chem., 90, 396 (1978)
H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, J. Chromatogr., 167, 187 (1978)
E. Bayer, H. Frank, ACS Symp. Ser., 121, 341 (1980)
E. Bayer, H. Frank, US-Pat. Nr. 4387 206 (1983)

135. V. Schurig, W. Bürkle, J. Am. Chem. Soc., 104, 7573 (1982)

136. V. Schurig, R. Weber, Angew. Chem., 95, 797 (1983)

137. D. C. Sherrington, Brit. Polym. J., 12, 70 (1980)

138. G. Manecke, W. Storck, Angew. Chem., 90, 691 (1978)

139. A. Hassner, V. Alexanian, Tetrahedron Lett., 1978, 4475
B. Neises, W. Steglich, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 17, 522 (1978)
M. A. Hierl, E. P. Gamson, I. M. Klotz, J. Am. Chem. Soc., 101, 6020 (1979)
F. E. Ziegler, G. D. Berger, Synth. Commun., 9, 539 (1975)

140. S. Shinkai, H. Tsuji, Y. Hara, O. Manabe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 631 (1981)

141. K. Weissermel, H.-J. Arpe, "Industrielle Organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1978

142. G. Manecke, A. Krämer, H.-J. Winter, P. Reuter, Nouv. J. Chim., 6, 623 (1982)

143. W. T. Ford, M. Tomoi, Adv. Polym. Sci., 55, 49 (1984)
W. T. Ford, Chem. Tech., 14, 436 (1984)

144. M. Tomoi, W. T. Ford, J. Am. Chem. Soc., 103, 3821, 3828 (1981)
H. Molinari, F. Montanari, S. Quici, P. Tundo, J. Am. Chem. Soc., 101, 3920 (1979)
M. Tomoi, E. Nakamura, Y. Hosokawa, H. Kakiuchi, Makromol. Chem., Rapid Commun., 5, 281 (1984)
M. Bernard, W. T. Ford, T. W. Taylor, Polym. Prepr., 25, 170 (1984)
M. Bernard, W. T. Ford, T. W. Taylor, Macromolecules, 17, 1812 (1984)

145. L. J. Mathias, K. B. Al-Jumah, Polym. News, 6, 9 (1979)
F. Montanari, P. Tundo, Tetrahedron Lett., 1979, 5055
G. Manecke, A. Krämer, Makromol. Chem., 182, 3017 (1981)
A. Ricard, J. Capillon, C. Quivoron, Polymer, 25, 1136 (1984)

146. G. Manecke, P. Reuter, Makromol. Chem., 182, 1973 (1981)

147. G. Manecke, H.-J. Winter, Makromol. Chem., Rapid. Commun., 2, 569 (1981)

148. M. Tomoi, W. T. Ford, J. Am. Chem. Soc., 102, 7140 (1980)

149. S. L. Regen, Angew. Chem., 91, 464 (1979)
S. L. Regen, Nouv. J. Chim., 6, 629 (1982)

150. I. M. Panayotov, D. K. Dimov, C. B. Tsvetanov, V. V. Stepanov, S. S. Skorokhodov, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 3059 (1980)

151. P. Hodge, E. Khoshdel, J. Waterhouse, Makromol. Chem., 185, 489 (1984)

152. S. L. Regen, J. J. Besse, J. McLick, J. Am. Chem. Soc., 101, 116 (1979)

153. A. Warshawsky, B. Borer, Hydrometallurgy, 4, 83 (1979)

154. R. M. Kellogg, Angew. Chem., 96, 769 (1984)

155. P. Hodge, E. Khosdel, J. Waterhouse, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1983, 2205

156. E. Bürger, Chemiker-Zeitung, 108, 157 (1984)

157. I. Chibata, Basic Life Sci., 25, 465 (1983)

158. G. Manecke, S. Heydolph, Makromol. Chem., 182, 2641 (1981)
G. Manecke, H.-G. Vogt, D. Polakowski, Makromol. Chem., Suppl., 3, 107 (1979)
G. Manecke, W. Beier, Angew. Makromol. Chem., 97, 23 (1981)
G. Manecke, Makromol. Chem., Rapid Commun., 4, 411 (1983)

159. R. Kaufmann, K. Häupke, J. Fischer, A. Schellenberger, Acta Polym. 31, 739 (1980)

160. F. Pittner, T. Miron, G. Pittner, M. Wilchek, J. Am. Chem. Soc., 102, 2451 (1980)

161. E. Brown, A. Racois, Makromol. Chem., 182, 1605 (1981)

162. C. Bucke, A. Wiseman, Chem. Ind., 1981, 234

163. A. Könnecke, M. Hänsler, V. Schellenberger, H.-D. Jakubke, Monatsh. Chem., 114, 433 (1983)

164. J. C. Bailar, Jr., Catal. Rev.-Sci. Eng., 10, 17 (1974)

165. Z. M. Michalska, D. E. Webster, Platinum Met. Rev., 18, 65 (1974)
Z. M. Michalska, D. E. Webster, Chem. Tech., 8, 118 (1978)

166. Y. Chauvin, D. Commereuc, F. Dawans, Prog. Polym. Sci., 5, 95 (1977)

167. D. C. Neckers, Chem. Tech., 8, 108 (1978)

168. M. C. Scurrell, Catalysis, 2, 215 (1978)

169. W. Dawydoff, Acta Polym., 30, 119 (1979)

170. Yu.I. Ermakov, Pure Appl. Chem., 52, 2075 (1980)
Yu.I. Ermakov, B. N. Kuznetsov, V. A. Zakharov, in "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 8, 'Catalysis by Supported Complexes', Elsevier, Amsterdam, 1981
Yu.I. Ermakov, J. Mol. Catal., 21, 35 (1983)
Yu.I. Ermakov, Fund. Res. Hom. Cat., 4, 151 (1984)

171. C. Carlini, G. Sbrana, J. Macromol. Sci.-Chem., A16, 323 (1981)
F. Ciardelli, G. Braca, C. Carlini, G. Sbrana, G. Valentini, J. Mol. Catal., 14, 1 (1982)

172. D. C. Bailey, S. H. Langer, Chem. Rev., 81, 809 (1981)

173. M. Kaneko, E. Tsuchida, J. Polym. Sci., Macromol. Rev., 16, 397 (1981)

174. J. Lieto, D. Milstein, R. L. Albright, J. V. Minkiewicz, B. C. Gates, Chem. Tech., 13, 46 (1983)

175. C. P. Tsonis, J. Chem. Educ., 61, 479 (1984)

176. C. U. Pittman, Jr., Chem. Tech., 1, 416 (1971)
C. U. Pittman, Jr., in "Polymer-supported Reactions in Organic Synthesis", (P. Hodge, D. C. Sherrington, Eds.) Wiley, New York, 1980
C. U. Pittman, Jr., in "Comprehensive Organometallic Chemistry", Vol. 8, (G. W. Wilkinson, Ed.), Pergamon Press, London, 1982

177. R. H. Grubbs, Strem. Chem., 4, 3 (1976)
R. H. Grubbs, Chem. Tech., 7, 512 (1977)

178. A. Nakamura, M. Tsutsui, "Principles and Applications of Homogeneous Catalysis", Wiley, New York, 1980

179. R. H. Grubbs, C. Gibbons, L. C. Kroll, W. D. Bonds, Jr., C. H. Brubaker, Jr., J. Am. Chem. Soc., 95, 2373 (1973)

180. W. D. Bonds, Jr., C. H. Brubaker, Jr., E. S. Chandrasekaran, C. Gibbons, R. H. Grubbs, L. C. Kroll, J. Am. Chem. Soc., 97, 2128 (1975)

181. E. S. Chandrasekaran, R. H. Grubbs, C. H. Brubaker, Jr., J. Organometal. Chem., 120, 49 (1976)

182. R. H. Grubbs, C. P. Lau, R. Cukier, C. H. Brubaker, Jr., J. Am. Chem. Soc., 99, 4517 (1977)

183. C. P. Lau, B.-H. Chang, R. H. Grubbs, C. H. Brubaker, Jr., J. Organometal. Chem., 214, 325 (1981)

184. D. E. Bergbreiter, G. L. Parsons, J. Organometal. Chem., 208, 47 (1981)

185. E. Bayer, V. Schurig, Angew. Chem., 87, 484 (1975)

186. E. Bayer, V. Schurig, Chem. Tech., 6, 212 (1976)

187. E. Bayer, M. Kutubuddin, Ger. Offen, 2, 835, 944 (1980)

188. E. Bayer, V. Schurig, Ger. Pat. Appl. DOS 2, 326, 489 (1974)

189. E. Bayer, W. Schumann, Eur. Pat. Appl., 8, 407 (1980)

190. W. Schumann, Dissertation, Tübingen (1983)

191. J. Meyer-Tischler, Dissertation, Tübingen (1977)

192. R. Hengel, Dissertation, Tübingen (1979)

193. R. G. Nuzzo, S. L. Haynie, M. E. Wilson, G. M. Whitesides, J. Org. Chem., 46, 2861 (1981)

194. L. Verdet, J. K. Stille, Organometallics, 1, 380 (1982)

195. R. Arshady, B. S. R. Reddy, M. H. George, Polymer, 25, 716 (1984)

196. J. P. J. Verlaan, R. Zwiers, G. Challa, J. Mol. Catal., 19, 223 (1983)

197. J. A. Wellemann, F. B. Hulsbergen, J. Reedijk, Makromol. Chem., 182, 785 (1981)

198. J. A. Davies, A. Sood, Makromol. Chem., Rapid Commun., 4, 777 (1983)

199. K. Soga, K. Yamamoto, Polym. Bull, 6, 263 (1982)

200. L. Gros, H. Ringsdorf, H. Schupp, Angew. Chem., 93, 311 (1981)

201. F. Montanari, P. Tundo, J. Org. Chem., 46, 2125 (1981)

202. P. Rempp, E. Franta, Polym. Prepr., 20, 90 (1979)
M. Szwarc, Adv. Polym. Sci., 49, 1 (1983)

203. M. A. Tilak, C. S. Hollinden, Tetrahedron. Lett., 1968, 1297

204. E. Bayer, E. Breitmaier, G. Jung, W. Parr, Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem., 352, 759 (1971)

205. J. T. Sparrow, J. Org. Chem., 41, 1350 (1976)

206. F. Döscher, J. Klein, F. Pohl, H. Widdecke, Makromol. Chem., 183, 93 (1982)

F. Döscher, J. Klein, F. Pohl, H. Widdecke, Makromol. Chem., 184, 1585 (1983)

207. R. Sinta, B. Lamb, J. Smid, Macromolecules, 16, 1382 (1983)

208. F. E. Bailey, Jr., J. V. Koleske, "Poly(ethyleneoxide)", Academic Press, New York, 1976
D. B. Braun, "Poly(ethyleneoxide)", Handbook Water-soluble Gums and Resins 19/1-19/33, (R. L. Davidson, Ed.) McGraw Hill, New York, 1980

209. S. L. Regen, L. Dulak, J. Am. Chem. Soc., 99, 623 (1977)

210. A. Warshawsky, R. Kalir, A. Deshe, H. Berkovitz, A. Patchornik, J. Am. Chem. Soc., 101, 4249 (1979)

211. S. Yanagida, K. Takahashi, M. Okahara, J. Org. Chem., 44, 1099 (1979)
H. Fujita, S. Yanagida, M. Okahara, Anal. Chem., 52, 869 (1980)

212. S. L. Regen, J. Am. Chem. Soc., 99, 3838 (1977)

213. Y. Kimura, S. L. Regen, Synth. Commun., 13, 443 (1983)
Y. Kimura, S. L. Regen, J. Org. Chem., 48, 195 (1983)

214. J. G. Heffernan, D. C. Sherrington, Tetrahedron Lett., 24, 1661 (1983)

215. W. M. MacKenzie, D. C. Sherrington, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, 541
J. G. Heffernan, W. M. MacKenzie, D. C. Sherrington, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1981, 514

216. W. M. MacKenzie, D. C. Sherrington, Polymer, 21, 791 (1980)
W. M. MacKenzie, D. C. Sherrington, Polymer, 22, 431 (1981)

217. H. Becker, H.-W. Lucas, J. Maul, V. N. R. Pillai, H. Anzinger, M. Mutter, Makromol. Chem., Rapid Commun., 3, 217 (1982)
H. Hellermann, H.-W. Lucas, J. Maul, V. N. R. Pillai, M. Mutter, Makromol. Chem., 184, 2603 (1983)

218. E. Tsuchida, H. Nishide, N. Shimidzu, A. Yamada, M. Kaneko, Y. Kurimura, Makromol. Chem., Rapid Commun., 2, 621 (1981)

219. E. Tsuchida, H. Nishide, ACS Symp. Ser., 212, 49 (1983)

220. W. Doll, Dissertation, Tübingen (1981)

221. M. Dengler, Dissertation, Tübingen (1984)

222. G. Burgfels, Diplomarbeit, Tübingen (1981)

223. L. J. Baccei, B. Malofsky, Polym. Prepr., 20, 492 (1979)

224. L. J. Mathias, J. B. Canterberry, Polym. Prepr., 22, 38 (1981)
L. J. Mathias, J. B. Canterberry, Polym. Prepr., 23, 171 (1982)
L. J. Mathias, J. B. Canterberry, M. South, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Edn., 20, 473 (1982)

225. E. Bayer, D.-Q. Wei, K. Geckeler, Chem. Ber., 117, 1994 (1984)

226. M. Akashi, I. Yamashita, N. Miyauchi, Angew. Makromol. Chem., 122, 147 (1984)

227. P. Masson, G. Beinert, E. Franta, P. F. Rempp, Polym. Bull., 7, 17 (1982)
P. F. Rempp, E. Franta, Adv. Polym. Sci., 58, 1 (1984)

228. W. Rapp, Diplomarbeit, Tübingen (1982)
W. Rapp, Dissertation in Vorbereitung

229. E. Bayer, B. Hemmasi, K. Albert, W. Rapp, M. Dengler, Pept.: Struct. Funct., Proc. Am. Pept. Symp., 8th, 1983 87 - 90

230. R. A. Sawicki, Tetrahedron Lett., 23, 2249 (1982)

231. H. Hommel, A. P. Legrand, H. Balard, E. Papirer, Polymer, 24, 959 (1983)
H. Hommel, A. P. Legrand, H. Balard, E. Papirer, Macromolecules 17, 1578 (1984)
L. Facchini, A. P. Legrand, Macromolecules, 17, 2405 (1984)

232. G. Beinert, P. Chaumont, P. Rempp, J. Herz, Eur. Polym. J., 20, 837 (1984)

233. R. B. Merrifield, persönliche Mitteilung, Lancaster UK, 1984, Ref. 418)
V. K. Sarin, S. B. H. Kent, R. B. Merrifield, J. Am. Chem. Soc., 102, 5463 (1980)
V. K. Sarin, S. B. H. Kent, A. R. Mitchell, R. B. Merrifield, J. Am. Chem. Soc., 106, 7845 (1984)

234. G. C. Eastmond, G. Mucciariello, Polymer, 23, 164 (1982)

235. J. P. Kennedy, E. Maréchal, "Carbocationic Polymerization", Wiley, N. Y., 1982

236. A. Gandini, H. Cheradame, Adv. Polym. Sci., 34/35, 1 (1980)

237. D. C. Pepper, Trans. Faraday Soc., 45, 404 (1949)
D. C. Pepper, in "Friedel-Crafts and Related Reactions", (G. A. Olah, Edt.) Vol. II, p 1293, Wiley, New York, 1964

238. J. P. Kennedy, J. Macromol. Sci.-Chem., A3, 861 (1959)

239. J. P. Kennedy, Polym. Sci. Technol., 4, 3 (1974)
J. P. Kennedy, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., 30, 1 (1977)

240. A. Vidal, A. Guyot, J. P. Kennedy, Polym. Bull., 2, 315 (1980)
A. Vidal, A. Guyot, J. P. Kennedy, Polym. Bull., 6, 401 (1982)

241. J. P. Kennedy, R. A. Smith, Polym. Prepr., 20, 316 (1979)
J. P. Kennedy, R. A. Smith, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 1539 (1980)

242. T. Higashimura, M. Sawamoto, Adv. Polym. Sci., 62, 49 (1984)

243. J. P. Kennedy, Polym. J., 12, 609 (1980)
J. P. Kennedy, ACS Symp. Ser., 212, 3 (1983)
J. P. Kennedy, Makromol. Chem., Suppl., 7, 171 (1984)

244. G. Kockelbergh, G. Smets, J. Polym. Sci., 33, 227 (1958)

245. J. Puskaś , G. Kaszaś , J. P. Kennedy, T. Kelen, F. Tüdös, J. Macromol. Sci.-Chem., A18, 1353 (1983)
G. Kaszaś , M. Györ, J. P. Kennedy, F. Tüdös, J. Macromol. Sci.-Chem., A18, 1367 (1983)

246. A. Domb, Y. Avny, J. Appl. Polym. Sci., 29, 2517 (1984)

247. T. Suzuki, T. Tomono, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22, 2829 (1984)

248. J. P. Kennedy, J. J. Charles, D. L. Davidson, Polym. Sci. Technol., 4, 157 (1974)

249. J. P. Kennedy, R. H. Wondraczek, Polym. Bull., 10, 141 (1983)
H. E. Hotzel, R. H. Wondraczek, A. Dost, G. Heublein, Polym. Bull., 9, 402 (1983)

250. H. Cheradame, A. Gandini, Polym. Bull., 10, 303 (1983)

251. A. Vidal, J. B. Donnet, J. P. Kennedy, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 15, 585 (1977)

252. P. H. Plesch, M. Polanyi, H. A. Skinner, J. Chem. Soc., 1947, 257

253. J. P. Kennedy, J. Polym. Sci., Symp., 56, 1 (1976)

254. J. P. Kennedy, R. B. Isaacson, J. Macromol. Chem., 1, 541 (1966)
J. P. Kennedy, J. Org. Chem., 35, 532 (1970)
G. Montaudo, F. Bottino, S. Caccamese, P. Finocchiaro, J. Polym. Sci., A-1, 8, 2453 (1970)

255. C. P. Tsonis, Polm. Bull., 9, 349 (1983)

256. J. Kuo, R. W. Lenz, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 2749 (1976)
J. Kuo, R. W. Lenz, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 119 (1977)

257. J. P. Kennedy, S. Y. Huang, S. C. Feinberg, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 2869 (1977)

258. M. Malanga, O. Vogl, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 2629 (1983)

259. M. S. C. Flett, P. H. Plesch, J. Chem. Soc., 1952, 3355

260. J. P. Kennedy, R. M. Thomas, J. Polym. Sci., 46, 233 (1960)

261. I. Puskas, E. M. Banas, A. G. Nerheim, J. Polym. Sci., Symp., 56, 191 (1976)

262. W. T. Ford, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22, 509 (1984)

263. H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, "^{13}C-NMR-Spektroskopie", Thieme Verlag, Stuttgart, 1984

264. Handbuch der Symbole und der Terminologie physikochemischer Größen und Einheiten, Verlag Chemie, Weinheim, 1977

265. Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", 14/2 33, Thieme Verlag, Stuttgart, 1963

266. D. C. Sherrington, persönliche Mitteilung, Lancaster UK, 1984, Ref. 418)

267. S. Penczek, P. Kubisa, K. Matyjaszewski, Adv. Polym. Sci., 37, 1 (1980)

268. E. Chiellini, G. Galli, Makromol. Chem., Rapid Commun., 4, 285 (1983)
E. Chiellini, R. Solaro, G. Galli, A. Ledwith, Adv. Polym. Sci., 62, 143 (1984)

269. J. Kleine, H.-H. Kleine, Makromol. Chem., 30, 23 (1959)
O. Aydin, R. C. Schulz, Macromol. Synth., 8, 99 (1982)

270. T. Tsuruta, K. Matsuura, S. Inoue, Makromol. Chem., 75, 211 (1964)

271. W. Dittrich, R. C. Schulz, Angew. Makromol. Chem., 15, 109 (1971)

272. A. Schindler, D. Harper, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17, 2593 (1979)

273. R. Vasanthakumari, A. J. Pennings, Polymer 24, 175 (1983)

274. F. Chabot, M. Vert, S. Chapelle, P. Granger, Polymer 24, 53 (1983)

275. M. C. Gupta, V. G. Deshmukh, Colloid Polym. Sci., 260, 308 (1982)

276. D. Braun, H. Cherdron, W. Kern, "Praktikum der makromolekularen organischen Chemie", Hüthig Verlag, Heidelberg, 1979

277. J. A. P. P. Van Dijk, J. A. Smit, F. E. Kohn, J. Feijen, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 197 (1983)

278. R. C. Schulz, J. Schwaab, Makromol. Chem., 87, 90 (1965)
R. C. Schulz, A. Guthmann, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 5, 1099 (1967)
P. De Santis, A. J. Kovacs, Biopolymers, 6, 299 (1968)

279. M. Goodman, M. D'Alagni, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 5, 515 (1967)

280. R. C. Schulz, IUPAC Intern. Symp. Macromol. Chem., Budapest, 1969, p 185

281. M. Vert, F. Chabot, J. Leray, P. Christel, Makromol. Chem., 5, 30 (1981)
C. Pitt, D. Christensen, R. Jeffcoat, G. L. Kimmel, A. Schindler, M. E. Wall, R. A. Zweidinger, in "Proceedings Drug Delivery Systems" (H. L. Gabelnick, Ed.), 1976, Bethesda, DHEW Publication No. (NIH) 77 - 1238

282. J. Kopeček, K. Ulbrich, Prog. Polym. Sci., 9, 1 (1983)

283. T. Saegusa, S. Kobayashi, J. Macromol. Sci.-Chem., A21, 1021 (1984)

284. B. P. Mundy, Y. Kim, J. Heterocycl. Chem., 19, 1221 (1982)
G. S. Poindexter, J. Heterocycl. Chem., 20, 1431 (1983)

285. P. Ferruti, R. Barbucci, Adv. Polym. Sci., 58, 55 (1984)

286. C. G. Overberger, R. Tomko, ACS Symp. Ser., 212, 13 (1983)

287. T. Takagishi, T. Sugimoto, A. Hayashi, N. Kuroki, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 2311 (1983)

288. S. Kobayashi, L. Gros, G. Muacevic, H. Ringsdorf, Makromol. Chem., 184, 793 (1983)

289. T. Saegusa, Top. Curr. Chem., 100, 75 (1982)

290. T. Saegusa, S. Kobayashi, A. Yamada, Makromol. Chem., 177 2271 (1976)

291. S. Kobayashi, K. Morikawa, N. Shimizu, T. Saegusa, Polym. Bull., 11, 253 (1984)
S. Kobayashi, N. Shimizu, T. Saegusa, Polym. Bull., 11, 247 (1984)

292. T. Saegusa, H. Ikeda, H. Fujii, Macromolecules, 5, 108, 359 (1972)

293. T. Saegusa, S. Kobayashi, A. Yamada, S. Kashimura, Polym. J., 11, 1 (1979)
T. Saegusa, S. Kobayashi, K. Hayashi, A. Yamada, Polym. J., 10, 403 (1978)

294. T. Saegusa, S. Kobayashi, A. Yamada, J. Appl. Polym. Sci., 21, 2481 (1977)
T. Saegusa, S. Kobayashi, A. Yamada, Macromolecules, 8, 390 (1975)

295. J. G. Heffernan, D. C. Sherrington, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3013 (1984)

296. A. R. Colwell, L. R. Duckwall, R. Brooks, S. P. McManus, J. Org. Chem., 46, 3097 (1981)

297. G. Odian, P. A. Gunatillake, Macromolecules, 17, 1297 (1984)
B. L. Rivas, G. S. Canessa, S. A. Pooley, Polym. Bull., 9, 417 (1983)

298. H. S. Vargha, H. Medzihradszky-Schweiger, F. Ruff, K. Medzihradszky, Tetrahedron, 39, 2255 (1983)

299. G. P. Wheeler, B. J. Bowdon, R. F. Struck, Cancer Res., 35, 2974 (1975)

300. J. C. Kim, L. K. Yun, Y. S. Koh, U. C. Yoon, M. Y. Pack, K. H. Moon, Yakhak Hoechi 27, 309 (1983), cf. CA 100 191789e (1984)

301. M. K. Mishra, J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys., C22, 471 (1982/83)

302. A. Akelah, J. G. Heffernan, S. B. Kingston, D. C. Sherrington, J. Appl. Polym. Sci., 28, 3137 (1983)

303. T. Brunelet, M. Bartholin, A. Guyot, Angew. Makromol. Chem., 106, 79 (1982)

304. F. Martinez, R. Florsheim, H. Martinez, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 20, 1279 (1982)

305. C. Walling, E. S. Huyser, Org. React., 13, 91 (1963)

306. S. Jovanović, D. Kosanović, Makromol. Chem., Rapid Commun., 5, 823 (1985)

307. T. Takagishi, A. Hayashi, N. Kuroki, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 20, 1533 (1982)

308. H. Tenhu, F. Sundholm, J. Bjorksten, Makromol. Chem., 185, 2011 (1984)

309. B. Giese, Angew. Chem., 95, 771 (1983)

310. H. G. Kuivila, L. W. Menapace, J. Org. Chem., 28, 2165 (1963)

311. M. J. Farrall, Polym. Bull., 11, 191 (1984)

312. J. M. J. Fréchet, C. Schuerch, J. Am. Chem. Soc., 93, 492 (1971)

313. W. T. Ford, M. Periyasamy, H. O. Spivey, Macromolecules, 17, 2881 (1984)

314. J. Reiners, Dissertation, Tübingen (1982)

315. G. Challa, J. Mol. Catal., 21, 1 (1983)

316. K. Arai, Y. Ogiwara, T. Sakamoto, Makromol. Chem., Rapid Commun., 5, 837 (1985)

317. K. Watanabe, G. P. Royer, J. Mol. Catal., 22, 145 (1983)

318. R.-K. Bai, H.-J. Zong, J.-G. He, Y.-Y. Jiang, Makromol. Chem., Rapid Commun., 5, 501 (1984)

319. X.-Y. Guo, H.-J. Zong, Y.-J. Li, Y.-Y. Jiang, Makromol. Chem., Rapid Commun., 5, 507 (1984)

320. Y.-J. Li, Y.-Y. Jiang, J. Mol. Catal., 19, 277 (1983)

321. W. M. Brouwer, P. A. M. Traa, T. J. W. de Weerd, P. Piet, A. L. German, Angew. Makromol. Chem., 128, 133 (1984)

322. J. H. Schutten, C. H. van Hastenberg, P. Piet, A. L. German, Angew. Makromol. Chem., 89, 201 (1980)

323. J. M. Brown, H. Molinari, Tetrahedron Lett., 1979, 2933

324. U. R. Kunze, "Grundlagen der quantitativen Analyse", Thieme Verlag, Stuttgart, 1980

325. J. Chatt, L. M. da Câmara Pina, R. L. Richards, "New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation", Academic Press, London, 1980

326. D. Sellmann, Angew. Chem., 86, 692 (1974)

327. J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, Chem. Rev., 78, 589 (1978)

328. J. Chatt, Chem. Stosow., 24, 3 (1980)

329. J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, 1853

330. N. Ueyama, H. Zaima, H. Okada, A. Nakamura, Inorg. Chim. Acta., 89, 19 (1984)

331. M. E. Vol'pin, V. B. Shur, M. A. Ilatovskaya, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1964, 1728
M. E. Vol'pin, V. B. Shur, Nature, 209, 1236 (1966)
M. E. Vol'pin, Z. Chem., 12, 361 (1972)
A. E. Shilov, Russ. Chem. Rev., 43, 378 (1974)
M. E. Vol'pin, V. B. Shur, J. Organometal. Chem., 200, 319 (1980)

332. J. E. Bercaw, R. H. Marvich, L. G. Bell, H. H. Brintzinger, J. Am. Chem. Soc., 94, 1219 (1972)
J. H. Teuben, H. J. de Liefde Meijer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 90, 360 (1971)
E. E. van Tamelen, W. Cretney, N. Klaentschi, J. S. Miller, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 481

333. E. E. van Tamelen, Acc. Chem. Res., 3, 361 (1970)

334. R. Maskill, J. M. Pratt, J. Chem. Soc., A, 1968, 1914

335. E. Bayer, V. Schurig, Chem. Ber., 102, 3378 (1969)

336. M. E. Vol'pin, M. A. Ilatovskaya, L. V. Kosyakova, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1968, 1074

337. M. Koide, M. Kato, E. Tsuchida, Y. Kurimura, Makromol. Chem., 182, 283 (1981)

338. Y. Kurimura, Y. Uchino, F. Ohta, C. Saito, M. Koide, E. Tsuchida, Polym. J., 13, 247 (1981)
Y. Kurimura, F. Ohta, J. Gohda, H. Nishide, E. Tsuchida, Makromol. Chem., 183, 2889 (1982)

339. M. Koide, E. Tsuchida, Y. Kurimura, Makromol. Chem., 182, 749 (1981)

340. E. Tsuchida, H. Nishide, H. Tomiyama, Y. Kurimura, Makromol. Chem., Rapid Commun., 2, 627 (1981)

341. M. Koide, T. Masabuchi, Y. Kurimura, E. Tsuchida, Polym. J., 12, 793 (1980)

342. H. Gilman, E. A. Zöllner, J. B. Dickey, J. Am. Chem. Soc., 51, 1576 (1929)
T. Vlismas, R. D. Parker, J. Organometal. Chem., 10, 193 (1967)

343. G. J. Leigh, Chem. Ind., 19, 664 (1981)

344. A. J. White, F. E. Filisko, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 20, 525 (1982)

345. F. Zymalkowski, in Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Band 4/1c, Thieme Verlag, Stuttgart, 1980
P. N. Rylander, "Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses", Academic Press, New York, 1979
M. Freifelder, "Practical Catalytic Hydrogenation", Wiley, N. Y., 1978
P. N. Rylander, in "Catalysis, Science and Technology", Vol. 4, (J. R. Anderson, M. Boudart, Eds.) Springer Verlag, N. Y., 1983

346. R. S. Coffey, in"Aspects of Homogeneos Catalysis", Vol. 1, (R. Ugo, Ed.), Carlo Manfredi, Mailand (1970)
B. R. James, "Homogeneous Hydrogenation", Wiley, New York, 1973

347. J. Manassen, Platinum Met. Rev., 15, 142 (1971)

348. J. P. Collman, L. S. Hegedus, M. P. Cooke, J. R. Norton, G. Dolcetti, D. N. Marquardt, J. Am. Chem. Soc., 94, 1789 (1972)

349. J. E. Sheats, C. U. Pittman, Jr., C. E. Carraher, Jr., Chem. Brit., 20, 709 (1984)

350. R. H. Grubbs, L. C. Kroll, J. Am. Chem. Soc., 93, 3062 (1971)

351. Toyo Soda Mfg. Co., Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo JP 58 80, 323 (1983), cf. CA 99 176488y (1983)

352. J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1966, 1711

353. E. Baralt, N. Holy, J. Org. Chem., 49, 2626 (1984)
N. Holy, Fund. Res. Hom. Cat., 3, 691 (1979)

354. S. Bhaduri, H. Khwaja, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1983, 419
S. Bhaduri, H. Khwaja, V. Khanwalkar, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1982, 445

355. C. P. Nicolaides, N. J. Coville, J. Mol. Catal., 24, 375 (1984)

356. A. Modelli, F. Scagnolari, G. Innorta, A. Foffani, S. Torroni, J. Mol. Catal., 24, 361 (1984)

357. K. Kaneda, M. Terasawa, T. Imanaka, S. Teranishi, Chem. Lett., 1975, 1005

357. K. Kaneda, M. Terasawa, T. Imanaka, S. Teranishi, Chem. Lett., 1975, 1005
M. Terasawa, K. Kaneda, T. Imanaka, S. Teranishi, J. Catal., 51, 406 (1978)
K. Kaneda, M. Terasawa, T. Imanaka, S. Teranishi, Fund. Res. Hom. Cat., 3, 671 (1979)

358. N. Suzuki, Y. Ayaguchi, T. Tsukanaka, Y. Izawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 353 (1983)

359. R. C. Wade, D. G. Holah, A. N. Hughes, B. C. Hui, Catal. Rev.-Sci. Eng., 14, 211 (1976)

360. J. T. Ayres, C. K. Mann, Polym. Lett., 1965, 505

361. P. N. Rylander, J. Am. Oil. Chem. Soc., 47, 482 (1970)

362. P. N. Rylander, Aldrichim. Acta, 12, 53 (1979)

363. H. J. Dutton, Chem. Ind., 1982, 9

364. E.-J. Ucciani, R. Stern, Zesz. Probl. Postepow Nauk. Roln., 211, 221 (1981)

365. M. Singer, Seifen, Öle, Fette, Wachse, 110, 227 (1984)

366. W. Zschau, Fette, Seifen, Anstrichm., 81, 303 (1979)

367. S. Koritala, J. Am. Oil. Chem. Soc., 59, 309 (1982)

368. H. S. Bruner, J. C. Bailar, Jr., J. Am. Oil. Chem. Soc., 49, 533 (1972)
H. S. Bruner, J. C. Bailar, Jr., Inorg. Chem., 12, 1465 (1973)

369. C. Andersson, R. Larsson, J. Am. Oil. Chem. Soc., 58, 54, 675 (1981)

370. H. Hirai, H. Chawanya, Y. Nakao, N. Toshima, Polym. Prepr. Jpn., 27, 304 (1978)

371. G. N. Iham, F. F. F. Teles, L. G. Campos, J. Am. Oil. Chem. Soc., 59, 132 (1982)

372. R. P. D'Alonzo, W. J. Kozarek, H. W. Wharton, J. Am. Oil. Chem. Soc., 58, 215 (1981)

373. A. Grandgirard, J. L. Sebedio, J. Fleury, J. Am. Oil. Chem. Soc., 61, 1563 (1984)

374. G. M. Dorris, M. Douek, L. H. Allen, J. Am. Oil. Chem. Soc., 59, 494 (1982)

375. B. L. Madison, R. A. Depalma, R. P. D'Alonzo, J. Am. Oil. Chem. Soc., 59, 178 (1982)

376. H. Szczepańska, B. Chmielarz, Fette, Seifen, Anstrichm., 84, 273 (1982)

377. B. Hemmasi, W. Stüber, E. Bayer, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem., 363, 701 (1982)
B. Hemmasi, W. Stüber, E. Bayer, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem., 365, 485 (1984)

378. M. Bergmann, G. Michalis, Chem. Ber., 63, 987 (1930)

379. K. E. Kavanagh, J. Am. Chem. Soc., 64, 2721 (1942)

380. S. M. Paraskewas, A. Danopoulos, L. Lapatsanis, Chemiker-Ztg., 108, 251 (1984)

381. W. M. Weigert, H. Delle, G. Käbisch, Chemiker-Ztg., 99, 101 (1975)

382. J. C. Anderson, A. D. Broadbent, Chem. Ber., 116, 1252 (1983)

383. D. V. Sokol'skii, R. E. Kuznetsova, Khim. Khim. Tekhnol., 22, 137 (1977) cf. CA 92 214941f (1980)

384. T. Okano, K. Tsukiyama, H. Konishi, J. Kiji, Chem. Lett., 1982, 603

385. P. Pertici, G. Vitulli, C. Carlini, F. Ciardelli, J. Mol. Catal., 11, 353 (1981)

386. K. Bauer, D. Garbe, in "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", Band 20, S. 199, Verlag Chemie, Weinheim, 1981

387. Y. Takagi, S. Ishii, S. Nishimura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 43, 917 (1970)
S. Nishimura, M. Uramoto, T. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 45, 216 (1972)

388. H. Wagner, "Pharmazeutische Biologie. 2. Drogen und ihre Inhaltsstoffe", Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1980

389. I. Benecke, W. A. König, Angew. Chem., Suppl., 1982, 1605

390. W. A. König, W. Francke, I. Benecke, J. Chromatogr., 239, 227 (1982)

391. B. Koppenhöfer, H. Allmendinger, G. J. Nicholson, Angew. Chem., 97, 46 (1985)

392. R. Weber, Dissertation, Tübingen (1983)

393. D. F. Ingraham, C. F. Shoemaker, W. Jennings, J. Chromatogr., 239, 39 (1982)

394. B. Koppenhöfer, H. Allmendinger, G. J. Nicholson, E. Bayer, J. Chromatogr., 260, 63 (1983)

395. H. Frank, J. Gerhardt, G. J. Nicholson, E. Bayer, J. Chromatogr., 270, 159 (1983)

396. H. B. W. Patterson, "Hydrogenation of Fats and Oils", Elsevier, N. Y., 1983

397. S. E. Diamond, B. S. Tovrog, F. Mares, R. T. Tang, U. S. US 4, 336, 241 (1982) cf. CA 97 P74952m (1982)

398. J. D. Morrison, Ed., "Asymmetric Synthesis", Vol. 1, Academic Press, N. Y., 1983

399. B. Bosnich, Chem. Brit., 20, 808 (1984)

400. H. S. Mosher, J. D. Morrison, Science, 221, 1013 (1983)

401. T. P. Dang, H. B. Kagan, JCS, Chem. Commun., 1971, 481
H. B. Kagan, T. P. Dang, J. Am. Chem. Soc., 94, 6429 (1972)
T. P. Dang, J.-C. Poulin, H. B. Kagan, J. Organometal. Chem., 91, 105 (1975)

402. H. B. Kagan, in "Comprehensive Organometallic Chemistry", (G. W. Wilkinson, Ed.), Vol. 8, p 463, Pergamon Press, London, 1982

403. S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, Angew. Chem., 97, 1 (1985)

404. B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, J. Mol. Catal., 19, 159 (1983)

405. E. I. Klabunovskii, Russ. Chem. Rev., 51, 630 (1982)

406. I. Ojima, Pure Appl. Chem., 56, 99 (1984)

407. V. Čaplar, G. Comisso, V. Šujić, Synthesis, 1981, 85

408. J. Halpern, Pure Appl. Chem., 55, 99 (1983)

409. P. Pino, G. Consiglio, Pure Appl. Chem., 55, 1781, (1983)

410. H. Brunner, Kontakte (Merck), 3, 3 (1981)

411. W. S. Knowles, Acc. Chem. Res., 16, 106 (1983)

412. J. M. Brown, Chem. Ind., 19, 737 (1982)

413. V. A. Davankov, Pure Appl. Chem., 54, 2159 (1982)

414. J. M. J. Frećhet, J. Halgas, D. C. Sherrington, React. Polym., 1, 227 (1983)

415. G. L. Baker, S. J. Fritschel, J. K. Stille, ACS Symp. Ser., 212, 137 (1983)
J. K. Stille, G. Parrinello, J. Mol. Catal., 21, 203 (1983)
J. K. Stille, J. Macromol. Sci.-Chem., A21, 1689 (1984)

416. K. Harada, T. Yoshida, Naturwissenschaften, 57, 306 (1970)

417. U. Nagel, Angew. Chem., 96, 425 (1984)

418. Second International Meeting on Polymer-supported Reactions in Organic Chemistry, Brit. Polym. J., 16, 163 - 242 (1984)

419. R. Glaser, S. Geresh, J. Blumenfeld, J. Organometal. Chem., 112, 355 (1976)

420. R. Arshady, Polymer, 23, 1870 (1982)

421. P. Dreyfuss, ACS Symp. Ser., 212, 115 (1983)

422. A. D. Jenkins, A. Ledwith, "Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry", Wiley, New York, 1974

423. "Organikum", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976

424. R. D. Gorsich, J. Am. Chem. Soc., 82, 4211 (1960)

425. M. S. Kharasch, R. C. Seyler, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 60, 882 (1938)

426. R. K. Kulkarni, E. G. Moore, A. F. Hegyeli, F. Leonard, J. Biomed. Mater. Res., 5, 169 (1971)

427. K. Takatori, T. Yamaguchi, M. Nagakura, Fr. Demande FR 2, 477, 142 (1981) cf. CA 96 143319d (1982)

428. R. W. Roeske, Chem. Ind., 1959, 1121
E. Schröder, E. Klieger, Liebigs Ann. Chem., 673, 196 (1963)

429. K. Yokota, A. Abe, S. Hosaka, I. Sakai, H. Saitô, Macromolecules 11, 95 (1978)

430. E. A. Bekturov, S. E. Kudaibergenov, Z. Kh. Bakauova, V. Zh. Ushanov, G. S. Kanapyanova, Polym. Commun., 26, 81 (1985)

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, G. Gauglitz, F. Gönnenwein, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, W. Kraus, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner, I. P. Lorenz, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, V. Schurig, F. F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, W. Voelter, W. Zeil

LEBENSLAUF

Götz Burgfels

02.09.1955	geboren in Reutlingen
1962 - 1966	Grundschule Reutlingen und Metzingen
1966 - 1974	Gymnasium Metzingen
Mai 1974	Ablegung der Reifeprüfung
Oktober 1974	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
April 1978	Vordiplom
März 1981	Mündliche Hauptdiplomprüfung
April 1981 - Dezember 1981	Diplomarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Ernst Bayer "Spacerpolymere als Katalysatorträger Immobilisierte Titankomplexe zur Stickstoff-Fixierung"
Dezember 1981	Diplom Chemie
Januar 1982 - April 1985	Experimenteller Teil der Dissertation "Synthese funktionalisierter Pfropfcopolymere und ihre Verwendung zur Immobilisierung von Hydrierkatalysatoren" am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Ernst Bayer
Seit Oktober 1984	Assistententätigkeit im organisch-chemischen Praktikum für Diplomchemiker

D. GRÄBNER
Dissertations- u. Offsetdruckerei
Gotenstraße 3
8602 Altendorf bei Bamberg
Telefon 09545 / 8791